

THÈSES
PRÉSENTÉES
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
par
GENEVIÈVE BERNHEIM

Première Thèse :

**Etude de la préparation de quelques cyanamides
métalliques et de leur transformation en cyanures**

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Mai 1932 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL, *Président*

M. GUICHARD }
C. DARMOIS } *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

GENEVIÈVE BERNHEIM

Première Thèse :

**Etude de la préparation de quelques cyanamides
métalliques et de leur transformation en cyanures**

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

Mai 1932 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL, *Président*

M. GUICHARD }
C. DARMOIS } *Examineurs*

Imprimerie

LES PRESSES MODERNES

45, rue de Maubeuge — PARIS

1932



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

PROFESSEURS HONORAIRES

H. LE CHATELIER.
H. LEBESQUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. PICARD.
RÉMY-PERRIER.

Professeurs

E. GOURSAT	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM	Physique.
M. MOLLIARD	Physiologie végétale.
E. CARTAN	Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
Jean PERRIN	Chimie physique.
L. LAPICQUE	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN	Chimie générale.
L. MARCHIS	Aviation.
E. VESSIOT	Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON	Physique générale.
J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY	Physique.
R. LESPIEAU	Théories chimiques.
P. PORTIER	Physiologie comparée.
Charles PÉREZ	Zoologie.
E. BLAISE	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD	Botanique.
Léon BERTRAND	Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD	Biologie expérimentale.
G. JULIA	Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL	Mécanique rationnelle.
V. AUGER	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOIS	Biologie maritime.
Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.
N.	Etude des combustibles.
L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	Géologie.
P. PASCAL	Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN	Théories physiques.
E. ESCLANGON	Astronomie.
H. BÉNARD	Mécanique expérimentale des fluides.
MAUGUIN	Minéralogie.

L. BLARINGHEM	Botanique.
A. GUILLIERMOND	Botanique P. C. N.
A. DENJOY	Mathématiques Générales.
A. DUJOUR	Physique P. C. N.
H. BEGHIN	Mécanique physique et expérimentale.
E. PÉCHARD	Chimie (Enseigt P. C. N.)
A. GUILLET	Physique.
M. GUICHARD	Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.
A. DEREIMS	Géologie.
H. MOUTON	Chimie physique.
L. DUNOYER	Optique appliquée.
M. JAVILLIER	Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. DEBIERNE	Radioactivité.
E. DARMOIS	Physique.
G. BRUHAT	Physique.
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD	Paleontologie.
M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER	Physique (P. C. N.)
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE	Théories physiques.
LABROUSTE	Physique du Globe.
FREUNDLER	Chimie (P. C. N.).
PRENANT	Zoologie.
P. JOB	Chimie générale.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.
BOHN	Zoologie P. C. N.
BOURGUEL	Chimie P. C. N.
COMBES	Sciences Naturelles P.C.N.
GARNIER	Mécanique Rationnelle.
Secrétaire	PACAUD

A MONSIEUR PAUL PASCAL
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

*témoignage de vive reconnaissance
pour l'accueil bienveillant qu'il m'a
réserve dans son laboratoire, et
l'intérêt avec lequel il a dirigé ce
travail.*

Etude de la préparation de quelques cyanamides métalliques et de leur transformation en cyanures

INTRODUCTION

L'idée primitive de ce travail a été d'étudier les conditions de formation du Cyanure à partir de la Cyanamide calcique. L'intérêt que présente la fabrication industrielle du Cyanure de Sodium se comprend aisément : c'est du prix de revient de ce corps que dépendent pour une large part les frais d'extraction de l'or métallique.

On a effectué de nombreux travaux pour obtenir le Cyanure dans des conditions économiquement avantageuses ; l'exposé de ces recherches serait trop long à faire ici ; on les trouvera dans les livres de Charbrié et d'Ullmann (1). Nous nous sommes borné à parler de la fabrication du cyanure à partir de la cyanamide calcique, industrie qui utilise la réaction que nous avons étudiée. Cette industrie est établie actuellement en Amérique, aux chutes du Niagara, où l'on dispose d'une énergie électrique pratiquement illimitée. On trouve la description sommaire du procédé employé dans quelques articles (2) que l'on peut résumer ainsi : on verse dans un four électrique le mélange de cyanamide de calcium brute, de sel gemme et d'un peu de carbure de calcium. Le four, qui a la forme d'un creuset, est revêtu intérieurement de charbon. Il y plonge une électrode de

(1) Voir l'index bibliographique.

graphite et, grâce à un courant électrique de grande intensité, la température monte jusqu'à 1.300° , portant ainsi la masse en fusion. Une fois l'opération terminée, on refroidit par coulée la matière chauffée ; en partant de 100 parties de cyanamide et de 90 parties de chlorure de sodium, on recueille un produit contenant 36 % de cyanure, calculé en sel de sodium.

Ces quelques données pratiques sont les seuls renseignements que nous ayons trouvés sur la question, et nous n'avons vu nulle part la moindre allusion à l'étude thermodynamique ou physico-chimique de la réaction. C'est pour cela que nous avons cherché à préciser les facteurs susceptibles de faire varier le rendement.

Ces travaux nous ont amené à étendre nos recherches aux métaux voisins du calcium. Pour chacun d'eux nous avons étudié deux réactions. D'abord la fabrication des cyanamides métalliques d'après une méthode connue pour le sel de calcium, mais que nous avons pu étendre aux autres métaux : c'est l'action du cyanogène sur l'oxyde correspondant. Nous avons ainsi montré que cette préparation particulière s'applique facilement dans beaucoup de cas. Nous avons obtenu les cyanamides déjà connues de baryum, strontium, magnésium et glucinium, celle de zinc, qui n'avait pas été isolée, et celle de cadmium, que nous n'avons vu mentionnée nulle part.

La deuxième partie des recherches faites sur ces cyanamides a été l'étude de leur transformation en cyanures. Nous avons vu, en provoquant la transformation inverse, que cette réaction était réversible, quoique l'équilibre fût masqué par la décomposition progressive des matières mises en jeu. Nous avons étudié en détail ce mécanisme sur la cyanamide barytique, tandis que

nous avons traité sans considération théorique le cas, mieux connu, de la cyanamide calcique, que nous avons exposé d'abord. Nous avons passé rapidement sur l'obtention des cyanures de cadmium et de magnésium, renoncé à préparer celui de glucinium à cause de l'instabilité de la matière première, et insisté davantage sur le cyanure de zinc.

Nous avons suivi dans cet exposé l'ordre dans lequel nous avons fait nos recherches, qui est aussi l'ordre établi par Mendéléieff dans sa classification des métaux : après nous être occupé de la cyanamide calcique, nous avons exposé nos travaux relatifs aux cyanamides des métaux voisins, étude qui a compris deux parties ; la fabrication de ces cyanamides et leur transformation en cyanures, de sorte que l'étude détaillée de notre réaction ne se trouvera que dans la deuxième partie de ce mémoire.

Ces recherches ont été entreprises et effectuées sous la direction de M. le Professeur P. Pascal, directeur du laboratoire de Chimie Minérale, à la Sorbonne. Nous prions ici M. Pascal d'agréer l'assurance de notre très profonde gratitude.

Nous prions MM. les Professeurs Guichard et Darmon, qui ont bien voulu faire partie de notre jury, d'accepter nos vifs remerciements.

Nous nous souvenons aussi que c'est au concours matériel de la Fondation Arconati Visconti que nous devons d'avoir pu poursuivre nos recherches.

PREMIÈRE PARTIE

TRANSFORMATION DE LA CYANAMIDE CALCIQUE EN CYANURE

Cette partie comprend 4 chapitres :

- 1° — la préparation de la matière première
- 2° — l'exposé du dispositif expérimental
- 3° — l'étude de la méthode de dosage des produits obtenus
- 4° — l'interprétation des résultats

CHAPITRE I

PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

La cyanamide de calcium, dite « cyanamide technique », utilisée dans l'industrie, est obtenue par l'action de l'azote sur le carbure de calcium. C'est une poudre noire à gros grains titrant 21 à 24 % d'azote ; sa couleur provient de la grande proportion de carbone auquel elle est mélangée, comme l'indique la réaction de formation :



La cyanamide que nous avons utilisée dans nos essais est au contraire un corps blanc ou tout au plus légèrement gris, contenant au moins 90 % de cyanamide pure. Pour l'obtenir, nous nous sommes servi de la méthode indiquée par M. Kadleck-Fleck (3), que nous reproduisons ici :

ACTION DU CYANOGENÈ SUR LA CHAUX

La réaction commence à 400° ; à cette température il y a formation de cyanure à côté de la cyanamide.

Entre 575° et 750°, il y a production de cyanamide impure contenant du carbone. La réaction devant se faire suivant l'équation : $\text{CaO} + \text{C}^2\text{N}^2 = \text{CN}^2\text{Ca} + \text{CO}$, on conçoit que le dépôt de carbone provienne à ces températures de la décomposition du CO.

L'oxyde de carbone étant stable aux températures élevées, l'auteur a cru pouvoir obtenir un meilleur rendement en opérant à 900° ; mais aux températures éle-

vées, par suite de la décomposition du cyanogène, il n'est pas non plus possible d'obtenir de la cyanamide calcique pure.

Température	% CN ² Ca	% CaO	% CO
575°	78,8	12	8,6
650	82,6	7,1	10,5
750	88,5	4,5	7,2
850	94,5	»	4,4
860	94,6	»	3,9
900	94	»	5,5

En nous inspirant de ces résultats, nous avons préparé notre cyanamide en faisant passer un courant de cyanogène sur de la chaux entre 850 et 900°.

Nous avons monté pour cela un appareil constitué de la façon suivante (fig. 1) : dans une solution concentrée de sulfate de cuivre, chauffée au bain-marie, on fait tomber goutte à goutte une solution concentrée de cyanure de potassium, contenue dans une ampoule à Brôme. On prépare ainsi du cyanogène suivant la réaction :

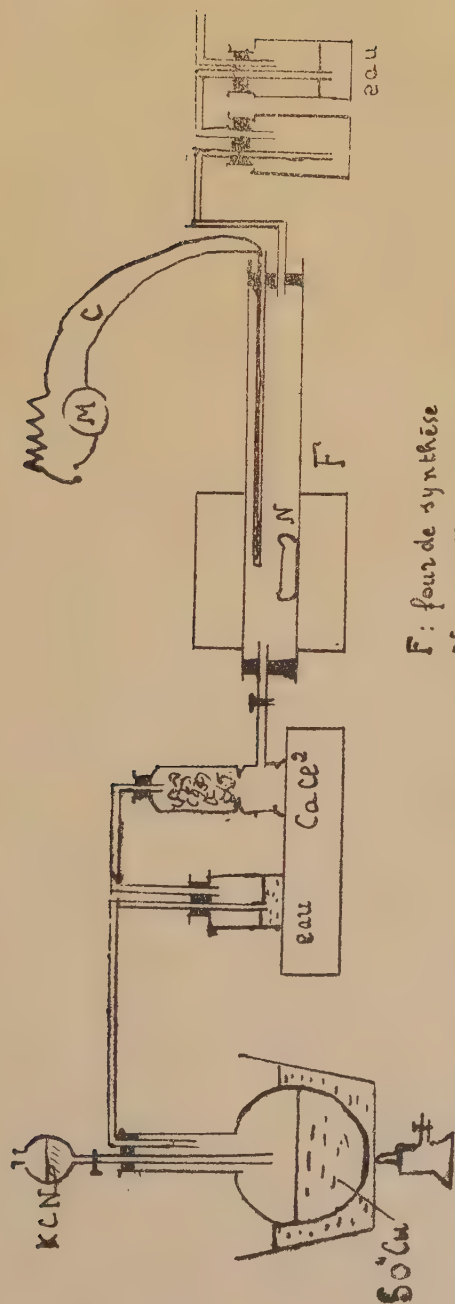


Le gaz, au sortir du ballon, traverse un laveur à eau. Il y a d'abord dissolution de cyanogène dans l'eau et formation de paracyanogène, corps noir qui la colore fortement. Mais après un moment, le liquide se trouve saturé et laisse passer le courant de cyanogène sans l'altérer. Desséché à travers une colonne de chlorure de calcium, le gaz pénètre ensuite dans un tube de silice chauffé par un four électrique ; c'est à l'intérieur de ce

tube que l'on place la chaux. Les gaz sortant traversent deux laveurs, l'un vide servant de laveur de sûreté, l'autre contenant de l'eau et permettant de surveiller le débit.

A la fin de la réaction on refroidit brusquement la cyanamide sans ouvrir l'appareil, en faisant glisser le four électrique le long du tube de silice. Par mesure de prudence on a toujours purgé l'appareil en le balayant d'un courant d'azote avant et après chaque opération, afin de ne jamais mettre le cyanogène en contact avec l'oxygène de l'air.

Nous avons préparé ainsi, en quantité suffisante pour poursuivre nos essais, une cyanamide calcique contenant 32 à 34 % d'azote, c'est-à-dire d'un degré de pureté variant entre 92 et 97 %.



F: four de synthèse
 N: nacelle
 C: couple thermo-électrique
 M: millivoltmètre

fig. 1

CHAPITRE II



DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MODE OPÉRATOIRE

Dans nos expériences, nous avons toujours porté à une température connue un mélange pulvérisé maintenu en atmosphère inerte. Nous avons utilisé pour cela le four électrique, le tube de silice et le couple thermo-électrique employés dans la fabrication de la cyanamide. La figure 2 montre le schéma de l'appareil.

Le produit contenu dans la nacelle doit être chauffé dans une atmosphère d'azote. Avant de traverser le tube de silice où se trouve cette nacelle, cet azote est purifié par barbottage dans de la soude, puis dans de l'acide sulfurique, ce qui permet en outre de régler le débit du courant gazeux ; puis il est séché dans un tube d'anhydride phosphorique, et enfin débarrassé des traces d'oxygène qu'il contient par passage à travers deux grilles à cuivre chauffées entre 700° et 800°. A la sortie du four, le gaz s'échappe après avoir barbotté dans un laveur à eau.

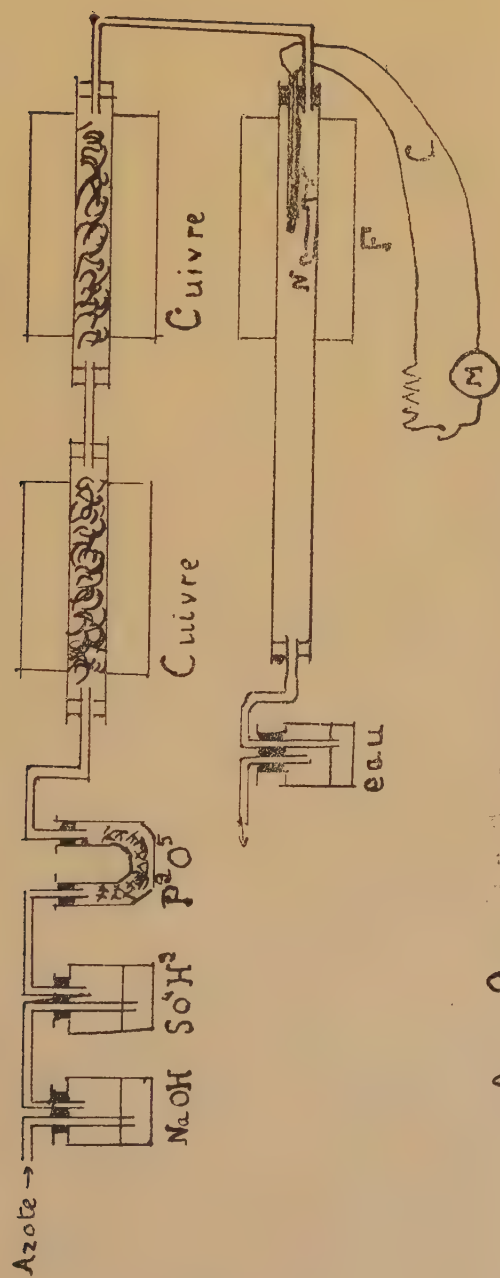
Le mélange que l'on veut faire réagir se compose de poids connus des produits suivants :

1° — de la cyanamide calcique préparée comme nous l'avons indiqué.

2° — de chlorure de sodium fondu que nous avons pulvérisé, puis achevé de dessécher à 150°

3° — de charbon de bois très finement tamisé.

La poudre ainsi préparée, contenue dans une nacelle de porcelaine, doit être portée brusquement à la tempé-



F: Four de synthèse
 N: nacelle
 C: couple thermo-électrique
 M: millivoltmètre

fig. 2

rature voulue. Pour cela, on chauffe le four à cette température, tout en le balayant par le courant d'azote, puis on introduit rapidement la nacelle dans le tube de silice, en ayant soin de refermer aussitôt l'appareil.

Remarques.

1° — Nous nous sommes rendu compte, au cours de nos expériences, que le débit du courant gazeux qui traverse l'appareil pendant toute la durée de l'opération doit être assez faible, afin de ne pas entraîner les produits non fondus (avant qu'ils aient atteint la température de réaction) ou volatils (quand ils sont portés à une température élevée).

2° — Il est indispensable, en outre, à la fin de l'opération, de refroidir brusquement la nacelle, en faisant glisser le four électrique le long du tube de silice, comme lors de la préparation de la cyanamide. Nous nous en sommes assuré par les deux expériences suivantes : le même mélange de cyanamide calcique, de sel marin et de charbon, porté pendant 1 h. 20 à 900° a donné à l'analyse :

Après un refroidissement lent : 17 % de cyanamide et 0,2 % de cyanure ;

Après un refroidissement rapide : 11 % de cyanamide et 7,6 % de cyanure.

Ces chiffres montrent qu'en laissant le produit de la réaction revenir lentement à la température ordinaire, on observe d'une part un recul dans la transformation de la cyanamide en cyanure, et d'autre part une démolition partielle de cyanure.

CHAPITRE III

ANALYSE DU PRODUIT DE LA RÉACTION

Le produit de la réaction, au sortir du four, se présente comme une matière friable ; noire et boursoufflée quand elle contient beaucoup de carbone, blanche ou grise lorsque le chlorure de sodium se trouvait en grand excès dans le mélange initial. Dans ce dernier cas, l'aspect du corps obtenu est celui d'une solution solide dans le sel marin, avec les grains de carbone disséminés dans la masse. Ces grains sont d'ailleurs plus abondants à la surface qu'au fond de la nacelle, ce qui fait supposer qu'ils surnageaient pendant la chauffe dans la solution de chlorure de sodium fondu.

Dès que la nacelle est sortie du four, une partie des cyanures qu'elle contient se décompose au contact de l'air en donnant de l'acide cyanhydrique, caractérisé par son odeur.

Pour réduire cette perte au minimum, il est indispensable de commencer l'analyse du produit dès que celui-ci n'est plus en atmosphère inerte.

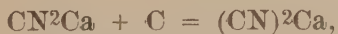
Dans la matière sortie du four, nous avons dosé chaque fois :

les cyanures en sels de calcium

la cyanamide en sel de calcium

les chlorures en sels de sodium,

et nous avons calculé le rendement de transformation de la réaction



rendement défini comme suit :

N cyanhydrique

$$p = \frac{\text{N cyanhydrique}}{\text{N cyanamidique} + \text{N cyanhydrique}}, \text{ rapport de}$$

l'azote cyanhydrique à la somme : azote cyanamidique + azote cyanhydrique, c'est-à-dire, portion de l'azote total transformée en azote cyanhydrique.

Remarque.

En réalité nous avons calculé p par le rapport :

$$\frac{(\text{CN})^2\text{Ca exprimé en cyanamide}}{(\text{CN})^2\text{Ca exprimé en cyanamide} + \text{CN}^2\text{Ca}}, \text{ ce qui ne}$$

change pas sa valeur ; cela revient seulement à multiplier le numérateur et le dénominateur de la fraction par 80/28, quotient du poids moléculaire de la cyanamide par le poids d'azote qu'elle contient.

DOSAGE SIMULTANÉ DES IONS CYANHYDRIQUES,
CYANAMIDIQUES ET CHLORHYDRIQUES

Les recherches bibliographiques se rapportant aux déterminations quantitatives de ces divers radicaux ne nous ont donné aucune méthode permettant de les doser tous trois sur le même échantillon. W.S. Landis (4) déclare même impossible l'analyse totale d'un mélange voisin du nôtre ; il se contente d'indiquer la présence de CN^2Ca , ClNa , CaC^2 , $(\text{CN})^2\text{Ca}$ et de chaux libre.

Nous avons trouvé, pour le dosage des cyanures en présence de cyanamide, une modification de la méthode de Feld décrite dans un article de Bredig Fraenkel et Wilke (5). Nous avons consulté en outre d'autres mémoires, relatifs notamment au dosage de la cyanamide ; on en trouvera la liste à l'index bibliographique (6 à 19).

Nous sommes arrivé cependant à mettre sur pied un

dosage simultané de cyanure, cyanamide et chlorure en adaptant et en combinant les dosages partiels dont ces divers auteurs nous ont donné les descriptions.

Pour faire cette analyse, nous avons broyé et finement pulvérisé le contenu de la nacelle, et séparé en deux la poudre obtenue. Dans l'une des prises nous avons dosé le cyanure et la cyanamide et dans l'autre le cyanure et le chlorure. Il était intéressant de doser l'ion cyanhydrique sur la totalité du produit où la concentration en cyanure est souvent faible, afin de réduire l'erreur au minimum.

DOSAGE DES IONS CN^2 ET (CN)

Dans la première prise d'essai, on hydrolise le cyanure par de l'eau acidulée, et l'on chasse par chauffage l'acide cyanhydrique formé que l'on distille dans une solution alcaline. La cyanamide, séparée ainsi du cyanure, est dosée en ammoniacque par la méthode de Kjeldahl légèrement modifiée.

Dans un ballon d'un litre, contenant 200 à 300 cc. d'eau, on met la matière à analyser, préalablement pesée. On y ajoute 15 cc. d'acide sulfurique pur et on adapte le ballon à un appareil à distillation à réfrigérant ascendant. Le distillat est recueilli dans un bécber par l'intermédiaire d'un tube effilé qui y plonge légèrement. Par une ébullition de 25 à 30 minutes on distille tout l'acide cyanhydrique que l'on recueille dans la solution concentrée de soude contenue dans le bécber.

Puis on sépare le ballon du reste de l'appareil, afin d'y doser la cyanamide. On applique pour cela une variante de l'attaque classique de Kjeldahl (20) ; cette variante consiste en l'addition, comme catalyseur, de 10 g.

de sulfate de potassium et de 0 g. 5 de sulfate de cuivre anhydre. L'attaque donne rapidement une liqueur limpide colorée en vert, mais on atteint ce premier stade bien avant la transformation totale de l'azote cyanamidique en sel ammoniacal, de sorte que l'apparition de la couleur verte ne peut pas servir d'indicateur de la fin de l'attaque; aussi avons-nous dû faire quelques expériences pour établir le temps nécessaire à l'hydrolyse complète de la cyanamide. Ces essais ont porté sur une cyanamide calcique presque pure (34,5 % d'azote) que nous hydrolysions tantôt seule, tantôt en présence du charbon, afin de nous rapprocher des conditions rencontrées dans nos analyses. Les tableaux donnent, pour des temps d'attaque variables, la quantité d'acide sulfurique normal nécessaire à la neutralisation de l'ammoniaque dégagée par 0 g. 1 de cyanamide.

A) attaque de CN^2Ca seule.

Temps de l'attaque	SO^4H^2 correspondant à 0 g. 1 CN^2Ca
20 minutes	2,34
1 heure	2,45
2 heures	2,52
3 heures	2,52

B) attaque de $\text{CN}^2\text{Ca} + \text{C}$.

Temps de l'attaque	SO^4H^2 correspondant à 0 g. 1 CN^2Ca
1 h. 1/2	1,3
2 h. 1/4	2,46
3 heures	2,44

L'attaque a lieu plus lentement et moins complètement lorsque la cyanamide n'est pas seule, c'est-à-dire dans le cas qui nous intéresse actuellement. L'erreur est cependant assez faible pour que nous puissions ne pas en tenir compte dans nos dosages. En effet, on trouve :
pour l'erreur absolue : $2,52 - 2,46 = 0,06$

pour l'erreur relative : $\frac{0,06}{2,52} = 2,4 \% < 3 \%$

On connaît donc la valeur en azote à 3 % près, et toujours par défaut.

Le dosage se termine par la méthode ordinaire de Schloesing : l'ammoniaque est déplacée par un excès de soude et neutralisée par une solution normale ou déci normale d'acide sulfurique au fur et à mesure de la distillation.

DOSAGE DES IONS (CN) ET CL

On dose le cyanure et le chlorure dans la deuxième prise d'essai, et la séparation de l'ion (CN) a lieu comme précédemment par distillation de l'acide cyanhydrique. On met le produit dans un ballon d'un litre avec 200 à

300 cc. d'eau, mais l'élément hydrolysant est de l'azotate de plomb (30 cc. d'une solution saturée) et non de l'acide sulfurique. Tout l'acide cyanhydrique est distillé après 1/4 h. d'ébullition ; il est recueilli dans la soude contenant déjà celui de la première prise, et le dosage de l'ion (CN) se fait sur le distillat des deux échantillons. Pour cela, on alcalinise fortement le contenu du bécher, afin de stabiliser les ions (CN), on l'étend à 500 cc., et sur une portion connue de cette liqueur, on dose le cyanure de sodium par une solution déci-normale de nitrate d'argent, par la méthode potentiométrique.

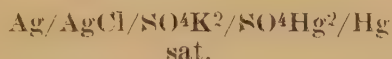
La partie restant dans le ballon contient le chlorure de sodium à doser. Une filtration à l'ébullition le laisse en solution en le séparant du charbon et de la cyanamide qui demeurent sur le filtre. Dans une partie aliquote de la solution étendue à 500 cc., que l'on neutralise au tournesol, on dose l'ion Cl comme l'ion (CN), c'est-à-dire potentiométriquement par du nitrate d'argent déci-normal.

MÉTHODE POTENTIOMÉTRIQUE

L'emploi de cette méthode pour le dosage des cyanures nous a permis d'obtenir la précision dont nous avons besoin. Pour le dosage des chlorures, le grand avantage que nous y avons trouvé est que nous avons pu opérer en présence d'azotate de plomb, ce qui nous aurait été interdit par l'application des méthodes volumétriques ordinaires dans lesquelles ce sel trouble le virage, qu'il soit effectué au thiocyanate ou à l'alun ferrique.

L'application de la méthode potentiométrique au dosage des Halogènes est maintenant classique. On mesure

par la méthode d'opposition la force électromotrice d'une pile constituée par la solution à étudier, dans laquelle plonge une lame d'argent et une électrode de mercure. Cette pile est définie par la combinaison :



On sait que sa force électromotrice est fonction de la concentration des ions Cl libres. Nous la mesurons après chaque addition de quantités connues de nitrate d'argent et traçons la courbe : FEM (en volts) = $f(\text{NO}^3\text{Ag, en cc.})$. Cette courbe présente un point d'inflexion dont l'abscisse correspond au nombre de cc. de NO^3Ag employés pour précipiter quantitativement le chlore. La méthode s'applique de la même façon au dosage des ions (CN).

PRÉCISIONS DES MESURES ÉLECTROMÉTRIQUES

L'erreur relative $\frac{dx}{x}$ est la somme de deux erreurs relatives : celle commise sur la prise à doser $\frac{dn_1}{n_1}$ et celle commise sur la liqueur titrante $\frac{dn_2}{n_2}$

$$\frac{dx}{x} = \frac{dn_1}{n_1} + \frac{dn_2}{n_2}$$

Calcul de $\frac{dn_1}{n_1}$

Pour doser l'ion Cl on prend avec une pipette 50 cc.

de liqueur, avec une approximation de 0 cc. 1 :
ce qui donne

$$\frac{dn_1}{n_1} = \frac{1}{500}$$

Pour doser l'ion (CN) on prélève à l'aide d'une fiole
jaugée 100 cc. sur la liqueur étendue à 500. Ici encore :

$$\frac{dn_1}{n_1} = \frac{1}{500}$$

Calcul de $\frac{dn_2}{n_2}$

On utilise 2 cc. de NO_3Ag n/10 ; le point d'inflexion
est connu à 1/200 cc.

$$\frac{dn_2}{n_2} = \frac{\frac{1}{200}}{2} = \frac{1}{400}$$

d'où

$$\frac{dx}{x} = \frac{1}{500} + \frac{1}{400} < \frac{1}{200}$$

Cette erreur est négligeable devant celle du Kjeldahl.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS

La réaction que nous étudions est représentée par la réaction ionique: $(\text{CN}^2) + \text{C} = 2 (\text{CN})$ au sein du chlorure de sodium fondu, qui agit comme dissolvant des corps en présence et comme stabilisant de l'ion (CN) .

Nous avons suivi l'évolution du rendement de transformation, défini, comme nous l'avons dit précédemment, par le rapport cyanure (exprimé en cyanamide) sur la somme cyanamide + cyanure (exprimé en cyanamide), en faisant varier successivement le temps de réaction, les concentrations et la température. Pour calculer ce rendement nous avons dosé, par la méthode décrite plus haut, les quantités de cyanure, de cyanamide et de chlorure contenus dans les produits de chaque réaction.

TEMPS DE RÉACTION.

L'influence de ce facteur est mise en évidence dans les tableaux I, II, III, et illustrée par les courbes 1, 2, 3. On y voit, en face de chaque durée de réaction, les pourcentages en cyanamide, cyanure et chlorure mesurés, et le rendement pour cent calculé, se rapportant au produit recueilli.

Tableau I

A 900° : CN^2Ca , ClNa , C, dans les proportions 1, 2, 0,5.

Temps en heures	CN^2Ca %	$(\text{CN})^2\text{Ca}$ calculé en cyanamide %	ClNa %	ρ %
1/2	5,9	3,17	63,5	34,9
1	3,9	3,27	62,4	45,6
1 1/2	8,3	7,2	70,9	46
2	4,41	0,93	60,2	17,2

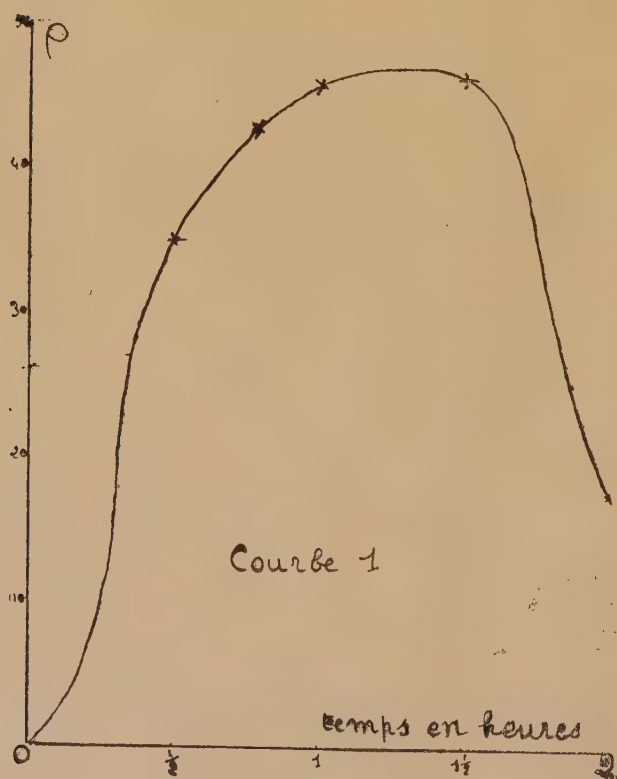


Tableau II

A 950° : CN^2Ca , ClNa , C, dans les proportions 1, 4, 0,5

Temps en heures	CN^2Ca %	ClNa % calculé en cyanamide %	CN^2Ca %	ρ %
3/4	2,24	5,69	63	71,6
1 h 20	1,8	6,49	79,5	78,2
1 1/2	1,6	5,94	76	78

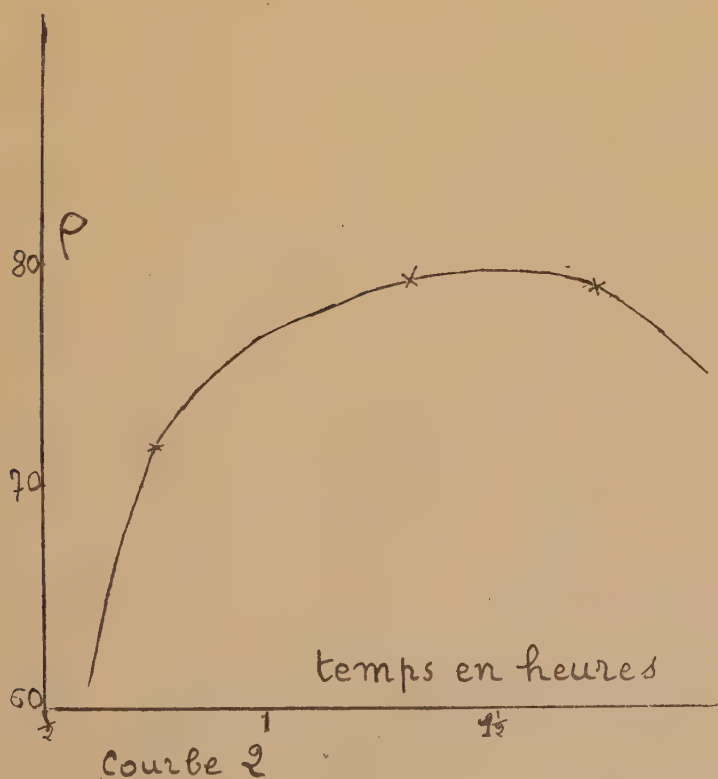
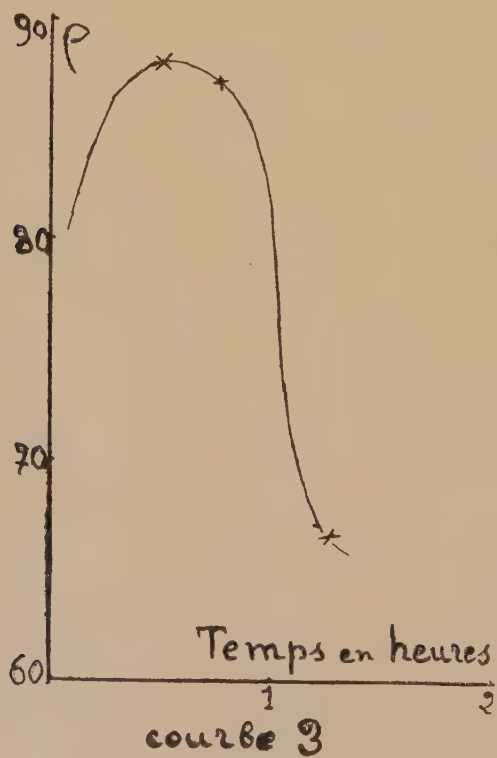


Tableau III

A 1.025° : CN^2Ca , ClNa , C, dans les proportions 1, 4, 0,2

Temps en heures	CN^2Ca %	$(\text{CN})^2\text{Ca}$ calculé en cyanamide %	ClNa %	ρ %
1/2	0,816	6,07	66,6	88
3/4	0,75	5,05	85,5	87
1 1/4	2,9	5,47	82	66,5



Remarque: le complément à 100 des produits dosés se compose :

- 1° — du carbone
- 2° — des impuretés de la cyanamide (10 % environ)
- 3° — des résidus de la décomposition partielle des cyanures au cours de la chauffe.

Ces tableaux nous montrent l'existence d'un maximum de rendement en fonction du temps de réaction et expriment d'autre part que la vitesse croît avec la température, ce qui est normal.

Nous avons cherché ensuite les proportions de chlorure de sodium et de charbon les plus favorables à l'obtention du meilleur rendement; puis en utilisant les nombres ainsi trouvés, nous avons cherché l'influence de la température sur ce rendement (Tableaux V, VI et VII et courbes 4 et 5).

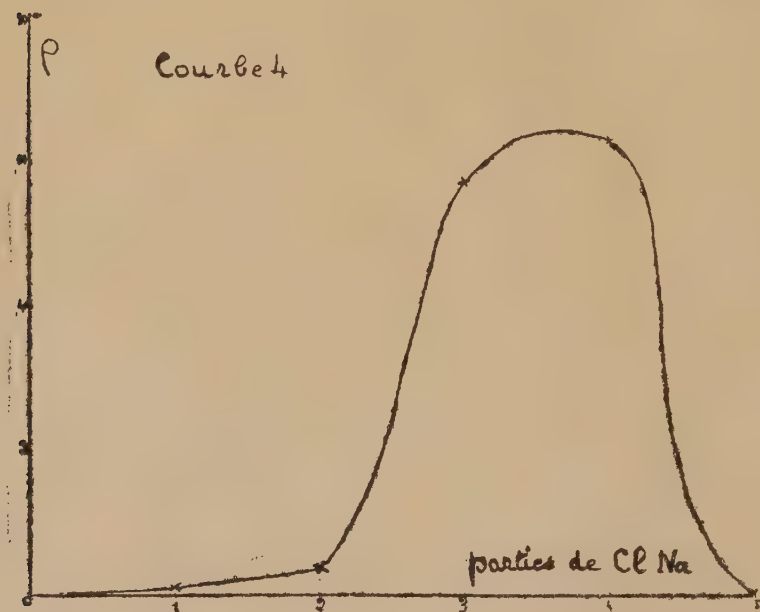
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ClNa .

Tableau IV

A 900° pendant 1 h. 20 réaction entre CN^2Ca : 1 partie, C: 1/2 partie et ClNa en proportions variables.

Parties de ClNa	CN^2Ca %	$(\text{CN})^2\text{Ca}$ % calculé en cyanamide	ClNa %	%
1	2,09	0,24	45	1,08
2	3,27	3,9	62	1,8
3	1,93	2,5	69,2	56,3
4	7,5	12,8	76,1	62,2
5	traces de cyanure			0

Le meilleur rendement correspond à 4 parties de chlorure de sodium.



INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN C.

Tableau V

A 900° pendant 1 h. 20, réaction entre 1 partie de cyanamide, 4 p. de chlorure de sodium et de quantités variables de charbon.

Parties de C	CN ² Ca %	(CN) ² Ca % en cyanamide	ClNa %	ρ %
0,16	12	1,07	74	8,2
0,2	2,15	5,67	81	72,5
0,5	2,5	5,5	80,3	64,6
0,75	3,5	5,21	79	58,6

La teneur en carbone la plus favorable correspond au cinquième du poids de la cyanamide.

On retrouve ce résultat à 950 et à 1.000° :

Tableau VI

À 950°

Parties de C	CN ² Ca %	(CN) ² Ca % en cyanamide	ClNa %	p %
0,2	1,8	6,49	72,5	78,3
0,33	1,15	4,17	83	78,3
0,75	3,22	7,97	75	70
1	1,9	2,77	74,5	59,3

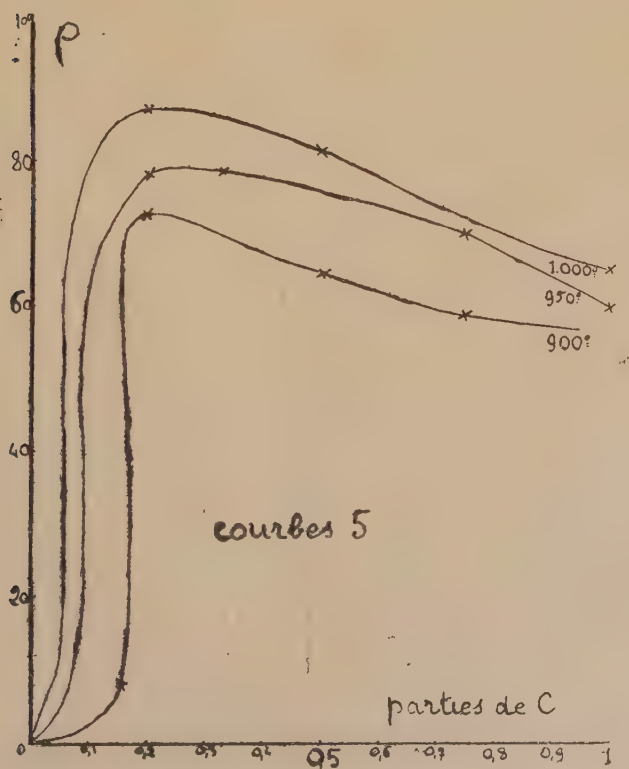


Tableau VII

A 1.000°

Parties de C	CN ² Ca %	(CN) ² % en cyanamide	ClNa %	p %
0,2	0,75	5,05	85,2	87
0,5	1,99	5,47	82	80,6
1	2,16	4,01	83,2	65

En outre il nous a semblé intéressant de comparer certains de ces chiffres avec ceux que nous obtenons en nous rapprochant des conditions industrielles : nous avons mélangé le chlorure et la cyanamide dans le rapport de 9 à 10, comme l'indiquent les documents américains, et nous avons ajouté des proportions variables de carbone. Les résultats de ces expériences sont résumés dans les tableaux VIII et IX, qu'accompagnent les courbes 6.

Tableau VIII

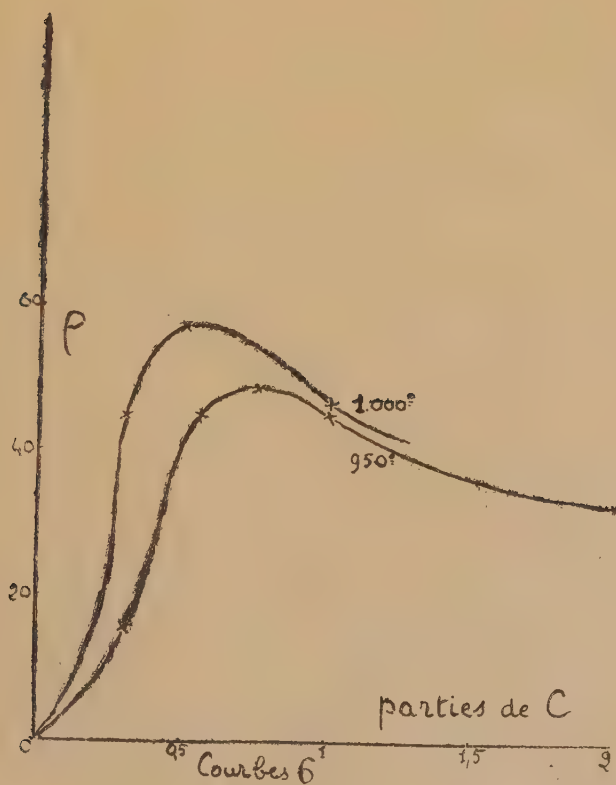
A 950°

Parties de C	p
0,3	15,56
0,55	45
0,75	47,5
1	44,5
2	32,7

Tableau IX

A 1.000°

Parties de C	ρ
0,3	44,8
0,5	57,3
1	46,9



CONCLUSIONS

Il ressort des tableaux et des courbes que nous venons d'établir :

1° — que pour chaque mélange le rendement croît toujours avec la température, conformément au caractère fortement endothermique de la réaction :



2° — qu'il existe une concentration optima des trois constituants dans le mélange, et qu'elle varie peu avec la température. Notons qu'on obtient le meilleur rendement à 1.000° en ajoutant 4 parties de sel marin et 0,2 parties de charbon à une partie de cyanamide.

Remarques.

Tout ceci est d'accord avec la pratique industrielle qui n'ajoute pas de carbone au mélange initial, car elle utilise de la « cyanamide technique » où se trouve naturellement 12 % environ de graphite pour 60 % de cyanamide pure. La diminution de rendement qui accompagne l'élévation du taux de carbone provient peut-être du fait que celui-ci absorbe sélectivement les produits et les empêche de réagir.

Le fait que l'industrie n'opère pas avec une ajoute de chlorure de sodium supérieure à 90 % par rapport à la cyanamide, bien que, d'après nos chiffres, le rendement de transformation en soit affaibli, peut s'expliquer de la façon suivante: il importe surtout, en pratique, d'avoir une grande proportion de cyanure sous un faible volume, et on ne peut pas songer, même pour avoir un meilleur rendement, à alourdir le produit industriel de

4 fois son poids de chlorure. Signalons aussi l'élévation du prix de revient qui en résulterait. On augmente d'ailleurs considérablement le pourcentage en cyanure produit en effectuant la transformation à une température beaucoup plus élevée.

II. PARTIE

PREPARATION DES CYANAMIDES DES METAUX ALCALINO-TERREUX ET TERREUX ET ETUDE DE LA TRANSFORMATION DE CERTAINES D'ENTRE ELLES EN CYANURES

CHAPITRE 1^{er}

PRÉPARATION DES CYANAMIDES

HISTORIQUE

L'existence de la cyanamide de baryum est connue depuis assez longtemps. Margueritte et Sourdeval (21) ont noté sa formation facile par l'action d'un courant d'air sur le mélange de baryte et de carbone chauffé. Puis ils ont montré que la totalité de son azote se transformait en ammoniacque en la traitant par un courant de vapeur d'eau à 300°.

Plus tard, Kuhling et Bertold (22) ont obtenu un mélange de cyanure et de cyanamide par le passage d'un courant d'azote sur du chlorure et du carbure de baryum.

Hara et Miura (23) arrivent au même résultat en traitant par un courant d'azote à 1.000° du carbonate de baryte additionné de charbon, de fer et d'un sel de sodium : chlorure ou sulfate.

Plus récemment, on est arrivé à préparer des cyanamides d'autres métaux bivalents; témoins les travaux de Franck et Caro (24) où les auteurs signalent les cyanamides de magnésium et de zinc, et ceux de Franck et Heimann (25) où l'on étudie les réactions équilibrées:

$$\text{CaO(MgO)} + 2 \text{CN} \xrightleftharpoons{\hspace{1cm}} \text{CaCN}_2(\text{MgCN}_2) + \text{CO} + \text{H}^2$$

ainsi que l'obtention de cyanamides de baryum, de strontium, de glucinium, de cérium et d'aluminium.

Différant en cela des méthodes exposées ci-dessus, nous avons utilisé, pour préparer nos diverses cyanamides, le procédé par lequel nous avons fabriqué la cyanamique calcique dans la première partie de nos travaux, c'est-à-dire l'action du cyanogène sur les bases des métaux alcalino-terreux et terreux. Nous avons fait passer à chaque opération un grand excès de cyanogène afin d'avoir chaque fois le corps le plus riche en cyanamide; et nous avons opéré à des températures différentes pour suivre l'évolution du rendement avec la température et déterminer ainsi les conditions de formation des cyanamides les plus riches; puis nous avons réalisé ces conditions pour préparer la quantité de produit nécessaire à nos essais.

ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

Deux méthodes sont également recommandées pour faire l'analyse d'une cyanamide: le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl et le dosage de l'ion CN^2 par la formation de cyanamide d'argent.

C'est la première méthode que nous avons employée couramment, mais pour être sûr que tout l'azote trans-

formé en ammoniacque par le traitement sulfurique se trouvait, avant l'attaque, sous forme de cyanamide, nous avons fait quelques dosages argentimétriques de contrôle.

Nous avons utilisé pour cela la dernière méthode de Kappen (26) telle que nous la reproduisons ici, en nous y conformant rigoureusement. Soit à doser la cyanamide d'une solution alcaline contenant 60 g. de CN^2Ca au litre. En prendre 10 cc., l'étendre à 100. Prélever 10 cc. de cette solution diluée, la verser dans une fiole jaugée de 500 cc. avec 300 cc. d'eau; y ajouter 1 cc. d'acide azotique 2N, puis 50 cc. de nitrate d'argent N/10 et de l'ammoniacque à 2 % jusqu'à bleuissement d'un papier au tournesol. Etendre jusqu'au trait de jauge, filtrer après agitation, et doser l'excès de nitrate d'argent dans 250 cc. du filtrat avec du sulfocyanure d'ammonium de titre N/10.

Nous avons obtenu ainsi les mêmes résultats que par la méthode de Kjeldahl, avec l'approximation de ceux-ci. Par exemple, voici l'accord trouvé pour la cyanamide de zinc; les nombres représentent les grammes de cyanamide trouvés dans un même échantillon par les deux méthodes.

NO^3Ag	Kjeldahl
0,297	0,302
0,843	0,848

Pour avoir seulement l'azote total, nous avons utilisé le Kjeldahl modifié, tel que nous l'avons décrit dans le premier chapitre.

CYANAMIDES DE BARYUM ET DE STRONTIUM

La principale difficulté que nous avons rencontrée dans la préparation de ces cyanamides est le choix de la nacelle. Toutes celles de silice et la plupart de celles de porcelaine étaient attaquées par la baryte et la strontiane en donnant un corps fondu, probablement un silicate, incapable en tous cas de fixer le cyanogène. Sans avoir poussé cette étude à fond, nous avons choisi parmi les nacelles de porcelaine celles qui résistaient à l'attaque des oxydes.

Tableau X

CYANAMIDE DE BARYUM (azote théorique % : 15,82)

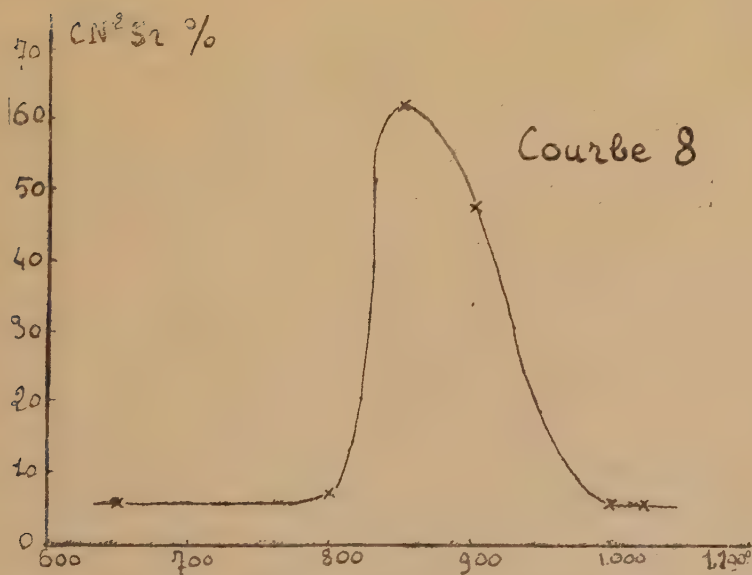
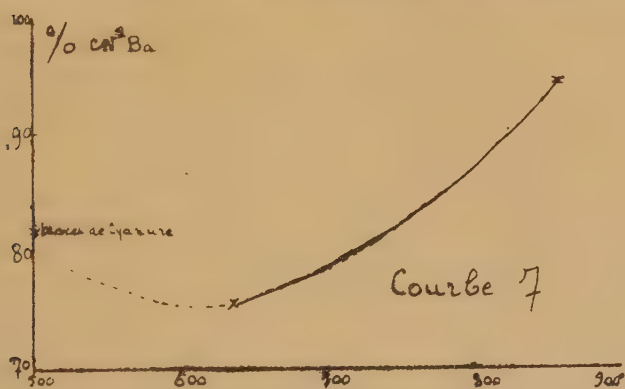
Température de réaction	N %	CN ² Ba %
500°	13,18	81,3 (traces de cyanure)
625-650	12,12	76,6
850-900	15,2	96

Tableau XI

CYANAMIDE DE STRONTIUM (azote théorique % : 21,87)

Température	N %	CN ² Sr %
650	1,3	5,9
800	1,35	6,1
850	14,27	65,2
880-900	10,7	48,3
1.000	1,35	6,1
1.025	1,35	6,1

A ces deux tableaux correspondent les courbes 7 et 8.



Il est à noter que la baryte et la strontiane se comportent d'une manière différente vis-à-vis du cyanogène :

avec la première on obtient de la cyanamide pratiquement pure, tandis qu'on n'a jamais eu de corps contenant plus de 65,2 % de cyanamide de strontium.

CYANAMIDES DE ZINC ET DE CADMIUM

Ces deux corps se préparent avec une remarquable facilité. Les oxydes de zinc et de cadmium n'attaquent aucunement les nacelles de porcelaine, et le produit sortant du four est une poudre à peine agglomérée, facilement détachable et broyable, dont la couleur varie du gris clair au gris très foncé suivant la proportion de paracyogène déposé. Il faut seulement éviter de provoquer la sublimation des oxydes par une trop forte élévation de température; mais cette remarque vaut surtout pour le cadmium puisque, comme le montrent les chiffres, le zinc ne se sublime d'une façon sensible qu'à partir de 1.025° (tableaux XII et XIII et courbe 9).

Tableau XII

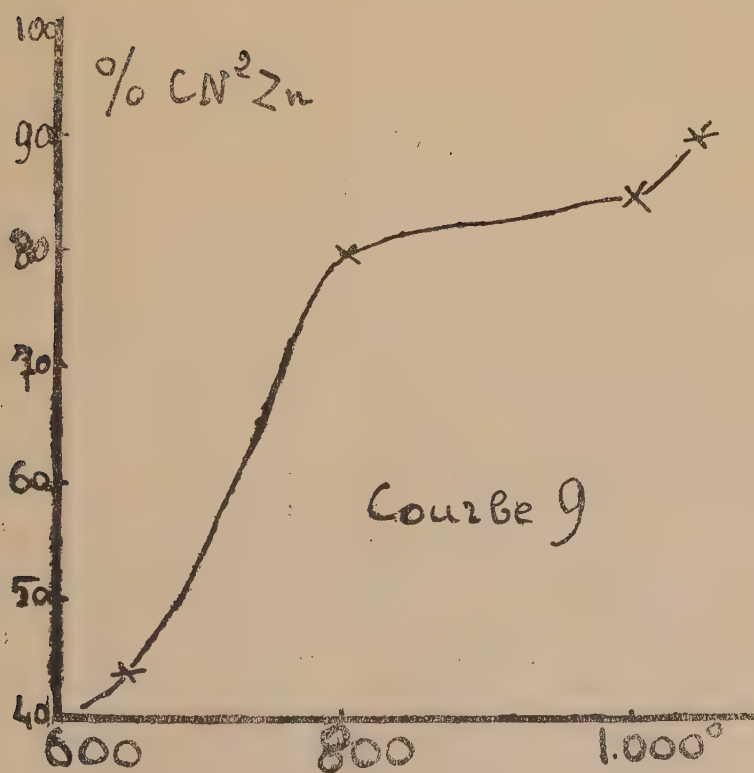
CYANAMIDE DE ZINC (azote théorique % : 26,6)

Température	N %	CN ² Zn %
650°	11,6	43,5
800	21,3	79,8
1.000	22,61	84,8
1.025-1.050	24	90 (sublimation partielle)

Tableau XIII

CYANAMIDE DE CADMIUM (azote % théorique: 18,18)

Température	N %	CN ² Cd %
700°	17,08	93
850	(sublimation de l'oxyde)	



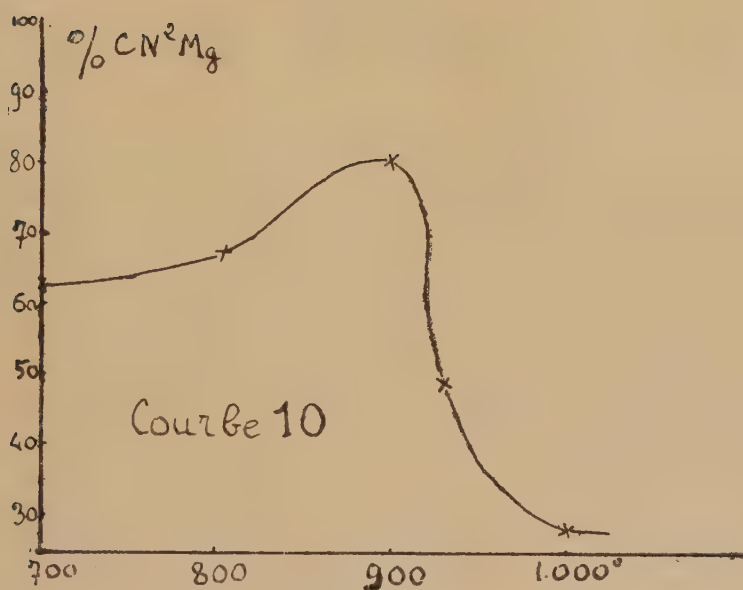
CYANAMIDE DE MAGNÉSIUM

La préparation de la cyanamide de magnésium est aisée comme celle des deux précédentes, en ce sens que la magnésie n'est pas une base corrosive et que le produit obtenu est une poudre facile à recueillir. Mais nous n'avons jamais pu, par le procédé que nous avons décrit, obtenir de la cyanamide pure, c'est-à-dire un corps répondant à la formule CN^2Mg ou qui en soit voisin. Comme le montrent le tableau XIV et la courbe 10, la température optima entre 0 et 1.000° a donné un corps contenant seulement 81 % de cyanamide.

Tableau XIV

CN^2Mg (azote %, théorique : 43,75)

Température	N %	CN^2Mg
700°	27,3	62,4
800-850	29,56	67,5
900	35,5	81,1
925	21,5	49,1
1.000	12,5	27,9



CYANAMIDE DE GLUCINIUM

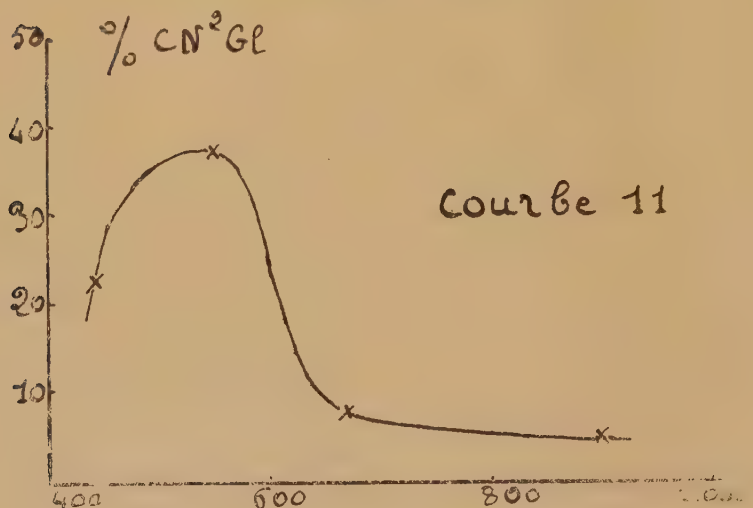
Ici encore nous n'avons pas pu fabriquer de cyanamide pure ; au lieu des 57 % d'azote que l'on pouvait théoriquement espérer nous n'avons enregistré, dans le cas le plus favorable, que 21,4 % d'azote ; c'est-à-dire que nous avons affaire à un produit contenant seulement 37 % de cyanamide.

Tableau XV

CN^2Gl (azote % théorique : 57)

Température	N %	CN^2Gl %
450-500	12,7	22,3
550	21,4	37,5
650-700	4,9	8,5
900	2,8	4,9

A ce tableau correspond la courbe 11.



Il est intéressant de noter qu'en faisant l'analyse du produit obtenu nous avons trouvé une liaison lâche entre l'azote de la cyanamide et le radical (C-Gl). En effet, cette cyanamide s'hydrolyse dès qu'elle se trouve dans l'eau bouillante en dégageant de l'ammoniaque, fait que nous n'avons pas observé dans le cas des autres métaux. C'est pour ces deux raisons : pauvreté en cyanamide, faible lien entre l'azote et le groupement (C-Gl) que nous avons renoncé à étudier la transformation possible de ce corps en cyanure.

Ces expériences nous ont tout de même montré qu'il est possible d'obtenir de la cyanamide de glucinium par l'action du cyanogène sur la glucine.

CONCLUSION

La préparation des cyanamides des métaux bivalents, par l'action du cyanogène sur l'oxyde correspondant, est un procédé très général et qui s'effectue la plupart du temps avec un bon rendement ; en particulier, on obtient presque pures les cyanamides de baryum, de zinc et de cadmium. Notons encore que les cyanamides de zinc, cadmium, magnésium et glucinium sont très facilement solubles dans l'eau, contrairement à celles des métaux alcalino-terreux.

Remarque.

Pour la plupart des métaux, l'intervalle de température donnant un rendement voisin de la valeur maxima est très faible. Ceci est dû à ce que nous avons affaire à deux réactions inverses : la formation de la cyanamide d'une part, et, d'autre part, la destruction du cyanogène, qui empêche la première réaction de se poursuivre. Cette deuxième évolution défavorable colore parfois la cyanamide en y laissant du paracyanogène ou du carbone, en particulier avec les sels de baryum, de cadmium et de magnésium ; elle contribue donc de deux façons à la baisse de la teneur en azote.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA FORMATION DE CYANURES A PARTIR DES CYANAMIDES DE BARYUM, STRONTIUM, ZINC, CADMIUM ET MAGNÉSIUM

L'appareil utilisé pour cette étude est le même que celui dont nous nous sommes servi pour traiter la cyanamide calcique. Nous avons en tous points dirigé nos opérations de la même façon et, pour analyser les produits formés, employé la même méthode de dosage à une ou deux variantes près : d'une part, grâce à l'addition de quelques gouttes d'acide acétique, nous avons pu, au début de l'analyse, solubiliser presque complètement (au carbone près) le produit de la réaction ; d'autre part, nous avons dû établir pour chaque cyanamide, par quelques expériences préalables, le temps nécessaire à l'attaque complète au Kjeldahl ; par exemple, 1 h. 1/2 suffit pour la cyanamide de cadmium, alors que celle de magnésium n'est totalement hydrolysée qu'après 3 h. 1/2 d'attaque.

I. — CYANAMIDE DE BARYUM

Parallèlement aux recherches faites sur la cyanamide calcique, nous avons étudié la transformation de la cyanamide de baryum en cyanure en cherchant l'influence de la composition initiale du mélange chauffé, puis celle de la température, sur la variation du rendement.

L'allure de la courbe du rendement en fonction de la température, qui présente un maximum, puis un mini-

mum, nous a incité à étudier le phénomène de plus près. En faisant intervenir la décomposition du cyanure de baryum par la chaleur, nous nous sommes convaincu que la formation de cyanure, à partir de la cyanamide, était constamment croissante en fonction de la température, contrairement à ce qu'exprime la courbe $\rho = f(T)$. Nous montrerons en effet que cette courbe est la résultante de plusieurs autres, c'est-à-dire la représentation de plusieurs réactions superposées.

Nous pourrions d'ailleurs appliquer cette interprétation aux courbes de rendement établies à partir d'autres cyanamides et voir l'évolution du minimum dans l'échelle des températures en fonction du métal lié au radical (CN^2).

Enfin, ces diverses considérations nous ont amené à rechercher si nous étions en présence d'une réaction équilibrée, et nous avons pu répondre par l'affirmative.

*A. — Détermination des concentrations optima
des constituants de la nacelle.*

Les résultats de cette série d'expériences sont groupés dans les tableaux XVI à XVIII et illustrés par les courbes 12 et 13.

Tableau XVI

A 950° — chauffe de 1 partie de CN^2Ba avec 0,1 partie de C et des proportions variables de $ClNa$.

Parties de ClNa	CN ² Ba %	(CN) ² Ba calculé en cyanamide %	ClNa %	ρ %
2	2,29	4,93	54,1	68,4
3	1,13	3,124	47	73,5
4	1,675	4,98	58,2	75
5	2,6	4,32	65,4	62,4

Tableau XVII

A 925° — CN²Ba : 1 partie, ClNa, 2 parties et C en proportions variables :

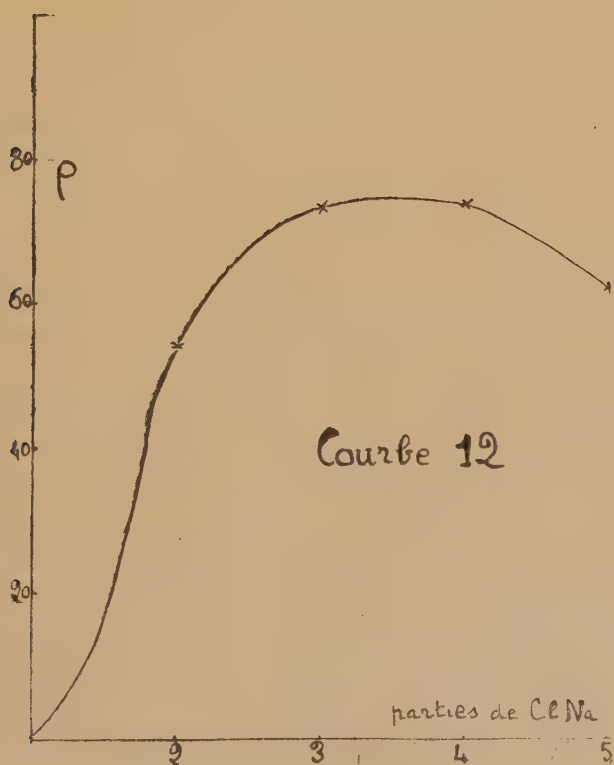
Parties de C	CN ² Ba %	(CN) ² Ba % en cyanamide	ClNa %	ρ %
0,1	2,29	4,93	54,1	68,4
0,5	5,65	5,13	46,5	47,6
1,92	5,42	1,92	36,6	35,5

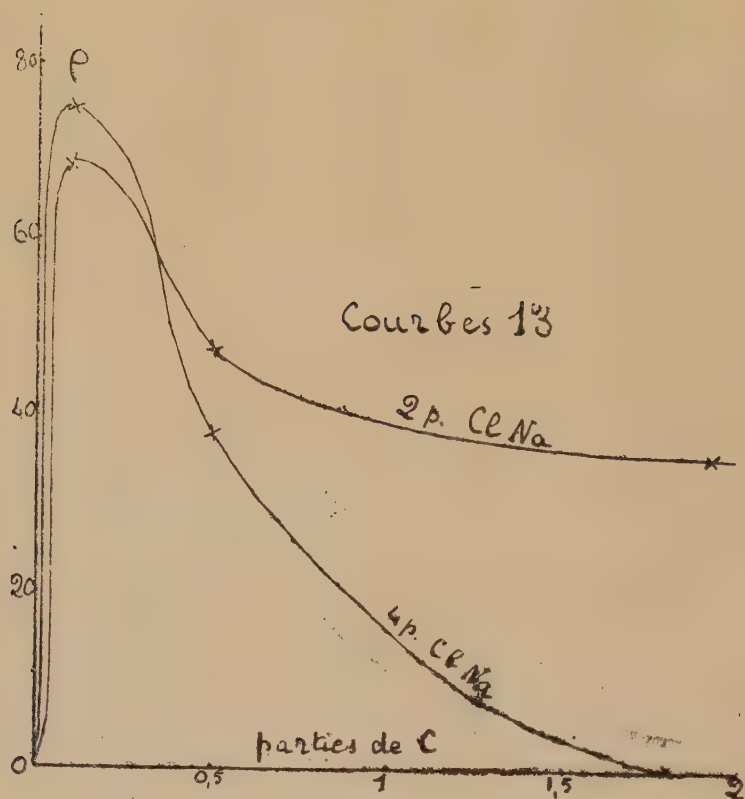
Tableau XVIII

Mêmes opérations avec 4 parties de chlorure de sodium :

Parties de C	CN ² Ba %	(CN) ² Ba % en cyanamide	ClNa %	ρ %
0,1	1,675	4,98	58,2	75
0,5	3,7	2,29	44,8	38,3
1,8	pas de trace de cyanure			0

Cette série d'expériences nous montre qu'on obtient le rendement maximum à 925° en chauffant 4 parties de chlorure de sodium et 0,1 partie de carbone avec une partie (en poids) de cyanamide. C'est un tel mélange que nous avons, dans les opérations suivantes, soumis à diverses températures.





B. — Influence de la température

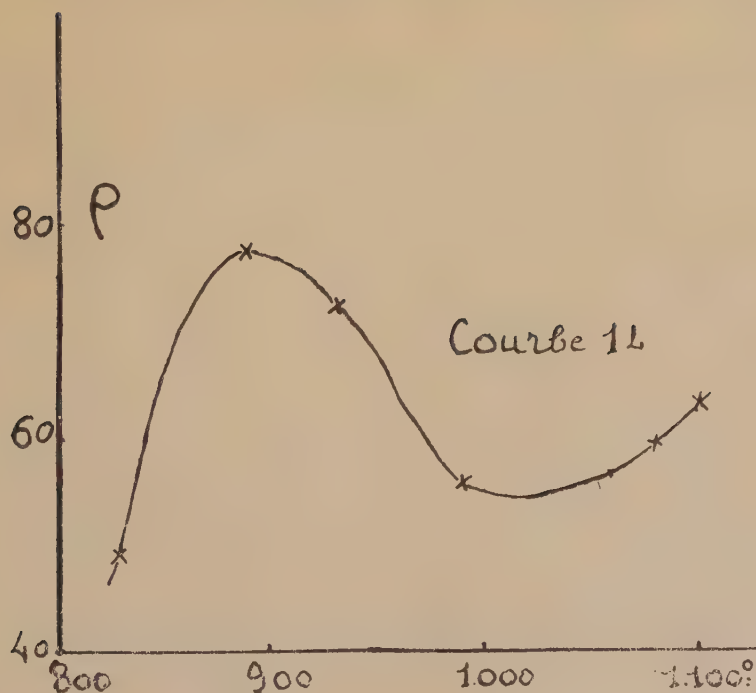
Pour étudier l'influence de ce facteur, nous avons fait nos expériences sur le mélange dont nous venons d'établir la composition, c'est-à-dire :

CN^2Ba : 1 partie
 ClNa : 4 parties
C : 0,1 partie

Tableau XIX

Tempér.	Poids du produit de la réaction	CN ² Ba %	(CN) ² Ba % en cyanamide	CINa %	ρ %
825°	1 g. 105	3,43	3,58	60,2	49
890	0,98225	2,54	5,60	55,2	68
925	0,53	1,60	4,15	49,6	72,2
990	1,175	3,66	4,15	48,5	55,8
1.070	1,242	1,935	2,83	51,4	59,4
1.100	1,2425	2,365	4,05	57,5	63,2

On arrive à la conclusion que le rendement de trans-



formation augmente d'abord avec la température, puis décroît, puis croît de nouveau, c'est-à-dire que la courbe (courbe 14) présente un maximum puis un minimum. Nous avons pensé que cela provenait peut-être du fait que le cyanure formé était instable aux hautes températures. Pour nous en assurer nous avons étudié, dans une série d'expériences auxiliaires, l'action de la chaleur sur le cyanure de baryum seul, et nous avons en effet constaté une action destructrice de la température. En nous reportant à nos essais précédents, nous avons appliqué ces résultats aux cyanures formés à partir de la cyanamide. Ces considérations nous ont amené à introduire dans nos raisonnements la notion de rendement théorique, rendement que nous avons défini de la façon suivante: c'est celui que nous devrions enregistrer si le cyanure ne subissait pas de décomposition; et nous avons montré que ce rendement théorique était constamment croissant avec la température, contrairement au rendement pratique.

1° — *Décomposition du cyanure de baryum par la chaleur.*

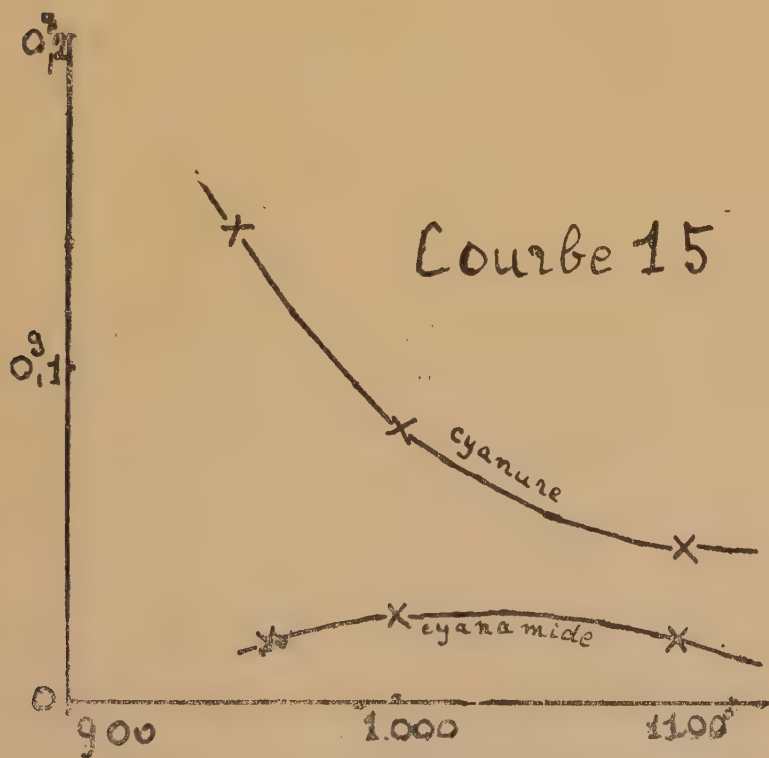
Nous avons porté, en atmosphère d'azote, à diverses températures, un mélange de 0 gr.2 de $(CN)^2Ba$ pur et de 0 gr. 8 de $CINa$.

Voici les résultats obtenus (tableau XX et courbe 15):

Tempér.	$(CN)^2Ba$ en gramm.	CN^2Ba calculé en cyanure en gramm.	Poids total recueilli en gramm.	Perte en gramm.
950°	0,141	0,0175	0,1585	0,0415
1.000	0,0816	0,0232	0,1048	0,0952
1.085	0,0475	0,0154	0,0629	0,1371

La chaleur a donc pour effet :

- a) de transformer une partie du cyanure de baryum en cyanamide,
- b) de détruire le cyanure, et cela d'une façon croissante avec la température.



2° — Cyanure de baryum recueilli dans les opérations résumées dans le tableau XIX.

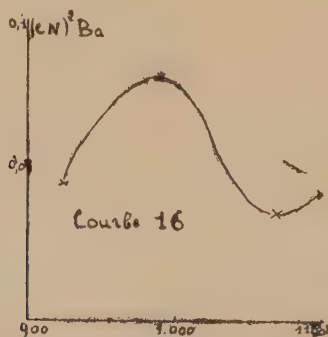
La 4^e colonne de ce tableau donne les pourcentages de cyanure contenu dans les produits de la réaction, après chaque chauffe. Connaissant le poids total de ce pro-

duit (2^e colonne), nous en tirons à chaque température le poids de cyanure effectivement recueilli à la fin de chaque opération.

Tableau XXI et courbe 16

Température	(CN) ² Ba recueilli (en g.)
925°	0,0452
990	0,0566
1.070	0,03525
1.100	0,0434

Cette courbe, comme celle de $\rho = f(T)$, présente un maximum et un minimum.



3° — Poids de cyanure formé et de cyanamide recueillie dans le tableau XIX.

Nous venons de voir que le cyanure de baryum est instable aux hautes températures. Nous pouvons même

calculer, à chaque température, par la courbe (15) le rapport entre le poids de cyanure mis à la chauffe et le poids qui en est recueilli. Inversement, à partir d'une certaine quantité de cyanure, dosé dans un produit chauffé, nous pouvons remonter au poids initial de cyanure.

Exemple : à 1.000° on recueille 0 gr. 1048 de cyanure de baryum après la chauffe de 0 gr. 2 de ce sel. Soit P le poids de cyanure recueilli après une chauffe à 1.000° de x gr. du même cyanure, on peut trouver la valeur de x par la formule :

$$x = \frac{0,2}{0.1048} \cdot P$$

Par un calcul analogue, nous pouvons connaître aussi la fraction de cyanure transformée en cyanamide. Redressons la courbe (16) par ce procédé. En interpolant les rapports calculés aux températures 950°, 1.000° et 1.025°, nous les établissons aux températures qui nous intéressent et en déduisons les poids de cyanure formé.

Voici le détail des opérations effectuées :

Tableau XXII

Tempér.	Rapport CYANURE FORMÉ cyanure recueilli	Cyanur. formé	Rapport Cyanamidé recueilli cyanure recueilli	Cyanamide formée calculée en cyanure	Cyanure réellement formé à l'équilibre
925°	200/190	0 g. 047	14/190	0 gr. 003	0,044
990°	200/90	0 g. 126	40/90	0,0247	0,1023
1.070	200/50	0 g. 168	32/50	0,0344	0,1336
1.100	200/44	0 g. 197	25/44	0,0247	0,1523
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)

A chaque température :

a) A partir de la courbe (15) nous calculons le rapport entre le cyanure recueilli et le cyanure mis en jeu (2° colonne) ;

b) A partir de la courbe (16) et des rapports que nous venons de calculer, nous remontons aux cyanures formés à partir de la cyanamide initiale, en nous basant sur l'hypothèse que l'allure de la décomposition du cyanure en fonction de la température est la même dans le (1°) que dans le (2°) — (3° colonne).

c) A partir de la courbe (15) nous calculons le rapport entre $(\text{CN})^2\text{Ba}$ et CN^2Ba recueillis (4° colonne).

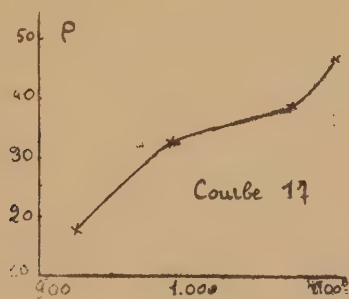
d) A partir de la courbe (16) et des rapports calculés à la ligne précédente, nous calculons les poids de cyanamide, exprimés en cyanure, formés à partir du cyanure ; cyanamide qu'il ne faut pas confondre avec celle qui n'a pas été du tout transformée en cyanure au cours de la chauffe, et dont nous ne nous occupons pas actuellement (5° colonne).

e) Dans la 6° colonne nous avons, en retranchant la cyanamide ainsi calculée du cyanure formé, trouvé le poids de cyanure que nous devrions réellement avoir, si nous travaillions sans perte, c'est-à-dire dans des conditions pouvant nous amener à l'équilibre.

CONCLUSION

Nous pouvons maintenant calculer les rendements théoriques, en introduisant les poids initiaux de cyanamide et les poids finaux réels de cyanure, (voir courbe 17) :

Température	CN^2Ba initial exprimé en cyanure	$(\text{CN})^2\text{Ba}$ formé	ρ
925°	0 g. 2137	0 g. 0440	17 %
990	0 g. 2137	0,1023	32,4
1.070	0 g. 2137	0,1336	38,5
1.100	0 g. 2137	0,1523	47,7



et en conclure que le rendement de transformation de la cyanamide en cyanure croît toujours avec la température, contrairement à ce qu'exprime la courbe de rendement pratique que l'on peut considérer comme la résultante des courbes suivantes :

- 1) transformation de la cyanamide en cyanure,
- 2) décomposition du cyanure au prorata du cyanure formé,

3) transformation du cyanure en cyanamide au prorata du cyanure formé.

C. — Etude sommaire de l'équilibre



La décomposition progressive des produits de la réaction, au cours même de leur formation, nous interdit la recherche systématique et l'étude approfondie de l'équilibre : $\text{CN}^2\text{Ba} + \text{C} \begin{array}{c} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \\ \xleftarrow{\hspace{1cm}} \end{array} (\text{CN})^2\text{Ba}$ dont nous avons entrevu plus haut l'existence. Nous avons tout de même pu nous rendre compte que cette transformation était équilibrée, par une série d'expériences dans lesquelles nous avons traité tantôt le cyanure, tantôt le mélange cyanamide + carbone. Nous avons ainsi pu retrouver, par décomposition du cyanure avec libération de carbone, le même produit final que par décomposition de la cyanamide.

Dans une première série d'expériences nous avons pris comme point de départ le résultat de la chauffe de 40 minutes à 990° d'un mélange composé de CN^2Ba , ClNa , C, dans les proportions 1-4-0,1. Le rapport $\frac{\text{cyanure}}{\text{cyanure} + \text{cyanamide}}$ est, dans ce cas, 55,8 %. Prenant la réaction dans l'autre sens, nous avons traité à la même température une partie de cyanure avec 4 parties de sel marin. Après 1 h. 50 de chauffe le même rapport était devenu 59,8 %, et après 2 h. 1/4 il était de 50 %.

En tenant compte des erreurs dues à la décomposition du cyanure, on peut donc penser que les deux transformations inverses ont conduit au même résultat, ce qui nous a fait dire que nous avons affaire à un équilibre.

Nous sommes arrivé à la même conclusion dans le cas, plus particulier, où, à cause de la présence d'un excès de charbon, il n'y avait aucune formation de cyanure à partir de la cyanamide. C'est ce qui se passe, par exemple, lors de la chauffe à 925° pendant $3/4$ h., du mélange CN^2Ba , ClNa , C , dans les proportions 1-4-1,8. On obtient $\varphi = 0$. Inversement, la chauffe à 925° pendant 2 h. $1/2$ de $(\text{CN})^2\text{Ba}$, ClNa , C , dans les mêmes proportions a donné à l'analyse :

$(\text{CN})^2\text{Ba} : 0$

$\text{CN}^2\text{Ba} : 10,6 \%$

ce qui signifie qu'il y a eu décomposition totale du cyanure.

Ici encore, cela nous permet de conclure à l'existence d'une réaction équilibrée. Mais nous devons ajouter qu'un point reste inexpliqué, c'est l'influence défavorable si caractérisée d'un excès de carbone. Nous l'avons déjà signalé dans le cas de la cyanamide calcique, et nous pouvons dire tout de suite que cette remarque s'appliquera à propos de toutes les cyanamides.

II. — CYANAMIDE DE STRONTIUM

Nous n'avons pas poussé l'étude de la transformation de la cyanamide de strontium en cyanure aussi à fond que nous l'avons fait pour la cyanamide barytique. Nous nous sommes borné à déterminer la composition optimale du mélange à chauffer et à étudier, sur un tel mélange, la variation du rendement avec la température.

L'allure de la courbe $\varphi = f(T)$ que nous avons obtenue est tout-à-fait comparable à celle relative au baryum. Elle présente comme celle-ci un maximum et un

minimum. Nous avons conclu à un parallélisme entre les deux séries de phénomènes ; c'est-à-dire que nous avons imaginé la décomposition d'une fraction du cyanure formé, et sa transformation partielle en cyanamide. Cela nous a conduit à supposer l'existence de la réaction réversible :



Les résultats sont consignés dans les tableaux XXIII XXIV et XXV, qu'accompagnent les courbes 18 et 19.

Tableau XXIII

A 925° : réaction entre une partie de CN^2Sr , 4 parties de ClNa et des proportions variables de C.

Parties de C	CN^2Sr %	$(\text{CN})^2\text{Sr}$ %	p %
0,1	2,85	4,48	61,1
0,2	3,04	3,77	54,9

Tableau XXIV

A 925° : réaction entre 1 p. de CN^2Sr , 0,1 p. de C et des proportions variables de ClNa :

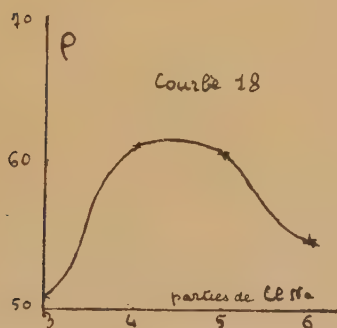
Parties de ClNa	CN^2Sr %	$(\text{CN})^2\text{Sr}$ % en cyanamide	p %
3	2,71	2,79	50,8
4	2,85	4,48	61,1
5	2,66	4,1	60,7
6	2,32	2,82	54,8

Ces tableaux nous montrent que les meilleures proportions sont :

ClNa : 4 parties

C : 0,1 partie

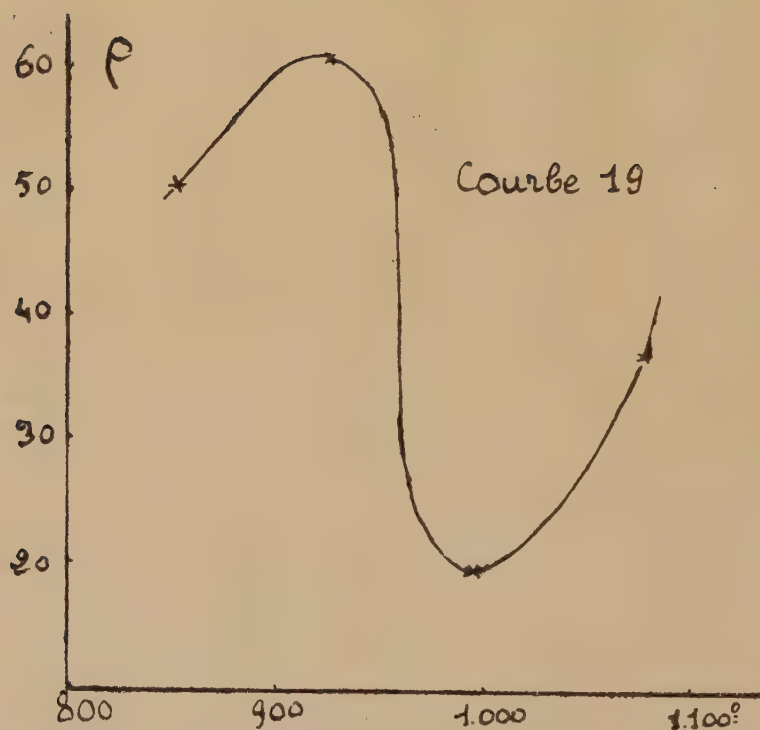
pour une partie de cyanamide.



C'est un mélange de cette composition que nous avons soumis à des températures croissantes. Voici les résultats obtenus :

Tableau XXV

Tempér.	CN ² Sr %	(CN) ² Sr % en cyanamide	ClNa	ρ %
850	4,17	4,2	72,3	50,2
925	2,85	4,48	71,7	61,1
965	5,75	1,4	82,3	19,6
1075	4,48	2,64	88,9	37,7



Nous ne tirons pas de conclusions certaines de cette courbe, nous nous contentons de la comparer à la courbe correspondante relative à la cyanamide barytique.

III. — CYANAMIDE DE ZINC

Une première chauffe à 875° d'un mélange contenant 4 parties de chlorure de sodium et 1/2 partie de carbone, pour une de cyanamide, ne nous a donné aucune trace de cyanure, mais l'analyse a révélé une perte importante de cyanamide.

Ce résultat nous a fait penser que le rendement nul de l'opération provenait peut-être, non pas de la non-

formation de cyanure, mais de sa destruction au fur et à mesure de sa production ; et cela nous a conduit à faire l'étude systématique de l'action de la chaleur sur le cyanure de zinc.

A. — *Action de la chaleur sur le cyanure de zinc*

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

On trouve peu de mémoires relatifs à la chimie du cyanure de zinc par voie sèche.

Woehler (27) indique qu'il est détruit à haute température ;

Rommelsberg (28), plus précis, note la volatilisation de 25 % du cyanure lorsqu'on le chauffe au rouge clair.

Nous avons consulté en outre les travaux de Lowry (29), Varet (30), Burgess et Rose (31), et Gladstone (32).

D'une façon générale, les auteurs n'indiquent exactement ni le milieu où l'on place le cyanure, ni la température à laquelle on le porte. Cette absence de données précises nous a amené à étudier expérimentalement l'action de la chaleur sur le cyanure de zinc en atmosphère inerte, c'est-à-dire dans un courant d'azote.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons opéré sur le cyanure de zinc de Poulenc, corps blanc dosant 36,6 % en cyanure.

Une chauffe de 25 min à 950° a donné un produit dosant 26 % en $(\text{CN})^2\text{Zn}$.

Une chauffe de 40 min à 550° a conduit à une poudre légèrement grise contenant 32,5 % de $(\text{CN})^2\text{Zn}$ et 0,7 % de cyanamide zincique, calculée en cyanure.

Une chauffe de 40 min à 400° a transformé le cyanure

initial en un corps dosant 34,6 % en $(\text{CN})^2\text{Zn}$ et 1,4 % en CN^2Zn .

Nous constatons donc une destruction progressive du cyanure à mesure que croît la température. En effet :

Température	Perte en cyanure
400°	0,6 %
550	3,4
950	10,6

Conclusion.

Nous avons conclu de ces expériences qu'une opération quelconque mettant en jeu du cyanure de zinc ne doit pas s'effectuer à une température beaucoup plus haute que 550°. Il ne fallait donc pas penser à traiter la cyanamide zincique dans un bain de chlorure de sodium fondu, ce qui exigerait une température d'au moins 800° ; et nous avons cherché un corps plus fusible capable, par son état liquide à une température suffisamment basse, de catalyser la transformation de la cyanamide de zinc en cyanure.

Nous avons utilisé l'eutectique chlorure de lithium, chlorure de potassium, dont les constituants sont pris dans le rapport moléculaire 40,5 à 59,5. Ce mélange fond à 352°. Son emploi nous a permis de poursuivre notre étude aux températures comprises entre 400 et 800°.

B. — Etude de l'action de la chaleur sur un mélange de cyanamide zincique, de carbone et de chlorures alcalins

Dans cette série d'expériences nous avons remarqué

qu'il s'échappait parfois du four des fumées blanches. Retenues dans un laveur à acide sulfurique, nous y avons recherché le zinc.

1) A 400° : la réaction entre les constituants du mélange : CN^2Zn , ClK-ClLi , C, dans les rapports 1-8-0,5 donne un produit contenant 3,56 % de cyanamide et pas de cyanure. Le zinc manquant a pu être identifié dans l'eau du laveur, mais il n'y est parvenu ni à l'état de chlorure, ni à l'état de cyanure, comme le prouve la réaction négative à l'azotate d'argent effectuée dans cette eau.

2) A 550° : Le même mélange donne 1,3 % de cyanamide et pas de cyanure. On obtient une poudre noire, mais qui diffère essentiellement de celle recueillie dans l'essai précédent par le fait qu'on y a retrouvé à l'analyse la totalité du zinc.

3) A 875°, enfin : un mélange contenant 18 % de cyanamide donne après réaction 14 % de cyanamide et pas de cyanure.

On peut tirer de ces essais les conclusions suivantes :

1° — la décomposition de la cyanamide zincique croît avec la température, comme le montrent les expériences 1) et 2) ;

2° — cette décomposition est pratiquement empêchée par immersion totale dans un bain de sel alcalin : expérience 3) ;

3° — La cyanamide se décompose en zinc et en un corps de la famille du cyanogène avec dépôt de charbon. suivant un processus que l'on peut représenter par :



Le zinc s'échappe de la nacelle quand il se trouve dans

un mélange mal fondu (expérience 1) et y reste dans le cas contraire (exp. 2).

Le résultat pratique de cette étude est que les conditions de nos expériences sont telles que nous ne pouvons pas avoir simultanément de la cyanamide et du cyanure de zinc. En effet, ou bien le cyanure est instable, comme cela se passe aux hautes températures, ou bien la cyanamide subit une décomposition assez importante pour empêcher sa transformation en cyanure ; c'est le cas des réactions menées à basse température, dans lesquelles la cyanamide est mal immergée dans le mélange incomplètement liquéfié de sel alcalin et de charbon.

Nous ne pouvons donc pas poursuivre sur la cyanamide zincique les séries d'expériences que nous effectuons sur les autres cyanamides.

IV. — CYANAMIDE DE CADMIUM

La cyanamide et le cyanure de cadmium sont deux corps facilement décomposés par la chaleur, comme le prouvent la variation du rendement avec la température* et, d'une façon générale, l'analyse des produits de réaction. Deux exemples suffisent à le montrer : après chauffage à 825 et à 900° d'un mélange contenant 0 gr. 2 de cyanamide pure, on retrouve respectivement 40 et 25 mg. de (cyanure + cyanamide). Cependant, différents en cela de ceux de zinc, ces sels sont assez stables pour que nous ayons pu les étudier.

Nous avons d'abord cherché, comme dans les cas précédents, quelle était la composition optima du mélange, en faisant varier, à 825°, les teneurs en carbone, puis en chlorure.

* Voir le chapitre relatif à la cyanamide de baryum.

A ces expériences se rapportent les tableaux XXVI et XXVII et la courbe 20.

Tableau XXVI

A 825° : chauffe de 4 parties de ClNa avec 1 p. de CN^2Cd et des quantités variables de C.

Parties de C	CN^2Cd	$(\text{CN})^2\text{Cd}$ calculé en cyanamide	ρ %
0,1	3	2,11	41,2
0,2	2,63	1,24	32

Tableau XXVII

A 825° : chauffe de 0,1 partie de C avec 1 p. de CN^2Cd et des quantités variables de ClNa .

Parties de ClNa	CN^2Cd %	$(\text{CN})^2\text{Cd}$ % en cyanamide	ρ %
3	7,62	traces	0
4	3	2,11	41,5
5	4,97	0,475	8,75

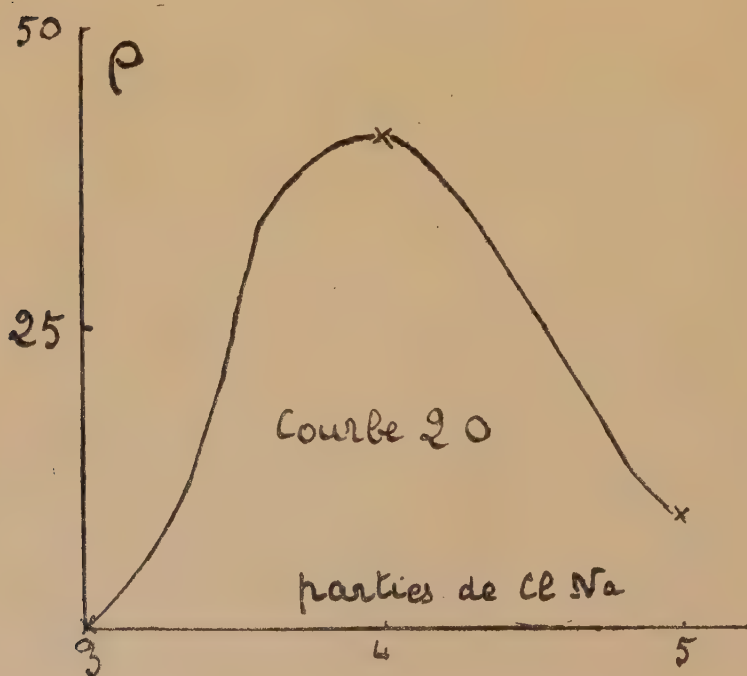
C'est donc avec 4 parties de chlorure et 0,1 partie de charbon qu'on obtient le meilleur rendement. C'est sur un mélange de cette composition que nous avons étudié l'action de la température.

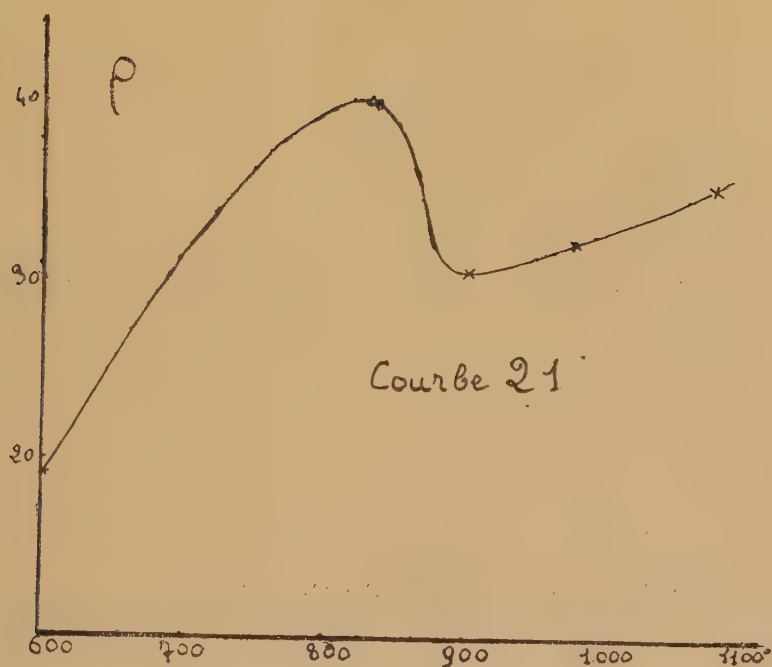
Voici les résultats trouvés (tableau XXVIII et courbe 21).

Tableau XXVIII

Température	CN ² Cd %	(CN) ² Cd % en cyanamide	ε %
600°	6,95	1,65	19,2
825	3	2,11	41,2
900	1,72	0,76	30,6
975	1,39	0,672	32,6
1.075	2,91	1,60	35,5

Remarque : pour la chauffe à 600°, nous avons remplacé le chlorure de sodium par le poids équivalent en chlore de l'eutectique ClK-ClLi.





Conclusion

Comme pour les cyanamides de baryum et de strontium, la courbe de rendement en fonction de la température croît, passe par un maximum, décroît, présente un minimum et recommence à croître. Les mêmes phénomènes se retrouvent avec une avance par rapport à la température, puisque le minimum se trouve ici vers 900° alors qu'il se place à 1.000° pour la cyanamide de strontium et vers 1025° pour celle de baryum.

V. — CYANAMIDE DE MAGNÉSIUM

L'étude de la transformation de la cyanamide de magnésium en cyanure est calquée sur celle relative à la cyanamide de cadmium.

Nous avons d'abord établi, à 900° , la concentration optima du mélange. A cause de la richesse en azote du composé de formule CN^2Mg , les mélanges de proportions pondérales :

CN^2Mg	1 p.
ClNa	4 p.
C	0,1 p.

et

CN^2Mg	1 p.
ClNa	4 p.
C	0,2 p.

n'ont donné que de faibles rendements de transformation ; soit respectivement : 2,6 et 5,33 %.

En augmentant les teneurs en sel marin et en charbon nous avons enregistré un fort accroissement du rendement.

Ces résultats sont consignés dans les tableaux XXIX et XXX et illustrés par les courbes 22 et 23.

Tableau XXIX

A 900° — CN^2Mg : 1 p., ClNa : 8 p., C : proportions variables.

Parties de C	CN ² Mg %	(CN) ² Mg % en cyanamide	p %
0,2	7,94	1,575	16,7
0,24	2,91	1,60	35,5
0,3	3,95	1,455	27,3

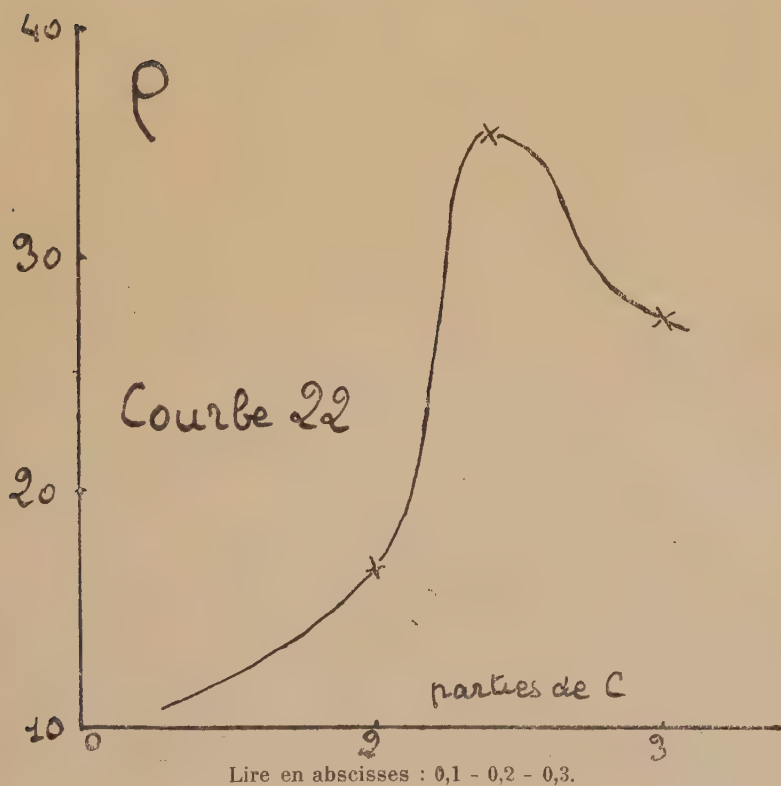
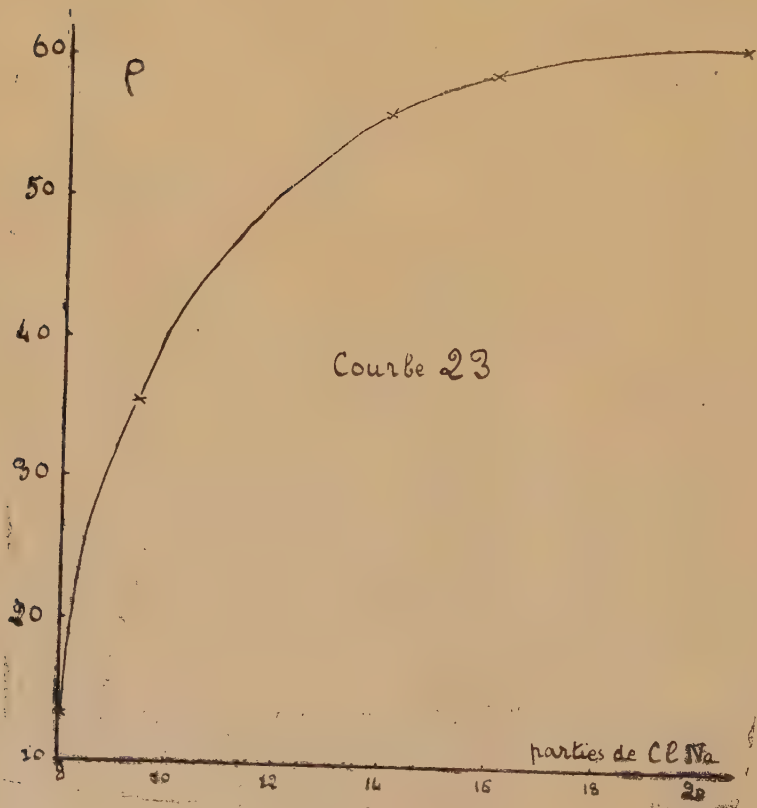


Tableau XXX

A 900° : CN²Mg : 1 p., C : 0,24 p., ClNa en proportions variables.

Parties de CINa	CN ² Mg %	(CN) ² Mg % en cyanamide	p %
8	3,74	1,535	12,95
9,5	2,91	1,60	35,5
12,3	1,635	1,60	49,5
14	1,35	1,84	57
16	0,65	0,856	58,8
20	1,05	1,24	60,7



Au lieu de présenter un maximum comme dans le cas des autres cyanamides, nous voyons ici la courbe $\rho = f(\text{ClNa})$ monter constamment en tendant vers un palier.

Pour des questions de commodité nous avons choisi, pour le soumettre à diverses températures, le mélange de composition :

CN^2Mg : 1 p.

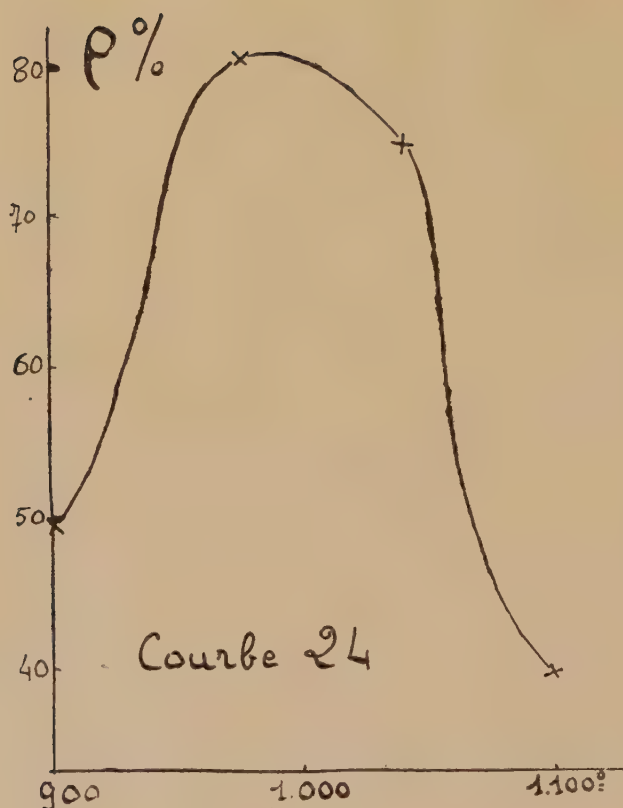
ClNa : 12 p.

C : 0,24 p.

Voici les résultats trouvés (tableau XXXI et courbe 24).

Tableau XXXI

Température	CN^2Mg %	$(\text{CN})^2\text{Mg}$ % en cyanamide	ρ %
900°	1,635	1,60	49,5
975	2,08	2,27	81,5
1.040	0,514	1,494	74,7
1.100	5,84	3,80	39



Ici encore la courbe $p = f(T)$ passe par un maximum.

Nous n'avons pas pu poursuivre nos recherches assez loin dans l'échelle des températures, de sorte que nous ne savons pas si le minimum observé dans le cas des autres cyanamides se retrouve avec la cyanamide de magnésium, ou si, comme le laisse supposer le faible rendement trouvé à 1.100°, nous ne devrions pas nous attendre à avoir une courbe constamment décroissante,

jusqu'à décomposition totale du radical cyanhydrique. La chute très brusque du rendement entre les points 1040 et 1100 tend à le prouver.

De toutes façons, nous retrouvons, pour le magnésium, l'antagonisme signalé déjà plusieurs fois entre les réactions de formation et de décomposition du cyanure.

CONCLUSION

Dans le travail que nous présentons ici, nous nous sommes proposé de rechercher les conditions de formation de certains cyanures en partant des cyanamides correspondantes. L'idée de ces recherches nous est venue en étudiant les principes de l'industrie établie aux chutes du Niagara, industrie qui s'occupe de la préparation d'un mélange de cyanures à partir de la cyanamide calcique.

I. Dans la première partie de nos recherches, nous nous sommes précisément occupé de la formation possible de cyanure par fixation de carbone sur la cyanamide de calcium.

Après avoir préparé de la cyanamide blanche, en faisant passer un courant de cyanogène sur de la chaux, nous avons porté ce corps, mélangé à des proportions variables de sel marin et de charbon, à diverses températures.

Pour nous rendre compte de la transformation que nous avons ainsi provoquée, nous avons dû mettre au point une méthode de dosage permettant de connaître à la fois les quantités de cyanamide, de cyanure et de chlorure contenues dans les produits de la réaction. Nous avons conclu de ces opérations :

1° — qu'il existe une concentration optima des constituants du mélange,

2° — que dans la zone de température que nous avons étudiée, le rendement de transformation croît toujours avec la température.

II. La deuxième partie de ce travail expose les re-

cherches qui se rapportent aux cyanamides des métaux voisins du calcium ; le premier chapitre traite de la fabrication de ces sels ; nous les avons obtenus en étendant aux autres métaux une préparation qu'on n'avait appliquée jusqu'à présent qu'à la cyanamide calcique (action du cyanogène sur la chaux). Cette méthode a donné de très bons résultats dans la plupart des cas ; elle nous a permis d'obtenir les cyanamides de baryum, de strontium, de zinc, de cadmium, de magnésium et de glucinium qui, sauf cette dernière, nous ont servi de matière première dans nos expériences ultérieures, expériences exposées dans les derniers chapitres de ce mémoire. Elles ont eu pour but la transformation des diverses cyanamides en cyanures.

Nous nous sommes occupé tout particulièrement du cas du Baryum. Nous avons montré qu'il existait un équilibre entre le cyanure et la cyanamide de ce métal, et le charbon, mais, que dans les conditions où nous nous plaçons, cet équilibre était masqué par des réactions parasites, en particulier par la décomposition du cyanure par la chaleur. La courbe obtenue pratiquement, au lieu d'être constamment croissante, présente un maximum et un minimum.

Le même cas s'est présenté pour les cyanamides de Strontium et de Cadmium, lorsque nous avons étudié leur transformation possible en cyanures. La courbe de rendement en fonction de la température présente pour ces deux métaux un maximum et un minimum. En comparant les abscisses de ces points, on trouve qu'elles décroissent quand on passe du Baryum au Strontium et au Cadmium. Comme elles sont liées à la stabilité des cyanures vis-à-vis de la température, nous en concluons

que le radical (CN) forme avec les métaux Baryum, Strontium et Cadmium des dérivés de stabilité décroissante.

Cela permet de supposer qu'en opérant à des températures assez élevées, nous aurions aussi trouvé un maximum et un minimum pour la courbe de rendement relative à la cyanamide calcique, alors que celle que nous avons construite est constamment croissante avec la température.

Pour la cyanamide de Magnésium, nous avons aussi enregistré un maximum, mais nous n'avons pas atteint le minimum dans l'intervalle de température qui nous était accessible. Tout porte d'ailleurs à croire que le cyanure serait complètement décomposé aux températures où l'on pourrait espérer une nouvelle branche de courbe ascendante.

Enfin il faut mentionner à part la cyanamide de zinc qui ne peut se transformer en cyanure qu'à des températures où celui-ci, particulièrement peu stable vis-à-vis de la chaleur, est complètement décomposé au fur et à mesure de sa formation, de sorte que nous avons dû abandonner cette partie de notre étude.

En résumé, nous avons pu, pour la plupart des métaux, préparer la cyanamide, puis passer à la formation du cyanure correspondant, en établissant qu'il existe un équilibre entre une cyanamide, le cyanure du même métal et le charbon.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Les nombres placés entre parenthèses dans le texte renvoient aux numéros de cet index.

- 1 — CHABRIÉ. — *Chimie appliquée*. — Masson (1908), II 215.
ULLMANN. — *Enzyklopädie der technischen Chemie*, vol. 3, p. 1.
- 2 — P. PASCAL. — *Synthèse et catalyse industrielles*. — Hermann, Paris (1924), p. 76.
FRANCK, MAKKUS et JANKE. — *Der Kolkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft*. — F. Enke-Stuttgart (1931).
Chem. and metall. Engeneering (1922), p. 32.
Chem. Abst (1926), **2**, p. 3334.
Ztsch. angew. Chem. (1926), 1465.
- 3 — KADLECK-FLECK. — *Bull. Soc. chim. de France*, n° **15** (Août 1929), p. 10.
- 4 — W. S. LANDIS. — *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **37**. 653 (1920).
Chem. Métall. Engin. **22**, 265 (1920).
Ztsch. angew. chem. (1926), p. 1465.
- 5 — BREDIG, FRAENKEL, WILKE. — *Ztsch. für Electrochem.* **13**, p. 607 (1907).
- 6 — H. KAPPEN. — *Chem. Zeitung* (1911), p. 950, 601, 1045.
- 7 — K. D. JACOB. — *J. of Ind and Eng. Chem.* (Nov. 1923).
- 8 — W. WAGNER. — *Ztsch. angew. chem.* 10, **1** (1923).
- 9 — CARO. — *Ztsch. angew. chem.* (1910), p. 1873 et 2505.

- 10 — G. H. BUCHANAN. — *Ind and Engn. Chem.* (Juin 1923).
- 11 — A. NANUSSI. — *Giorn. Chem. ind. applicata* **5**, 168 (1923).
- 12 — A. GRAMMONT. — *Bull. Soc. chim. de France* (Janv. (1923)).
- 13 — GRUBE et KRUGER. — *Ztsch. angew. chem.* (1914), 356
Chem. soc. trans. (1914), 356.
- 14 — KAMEYAMA. — *J. Coll. Engin. Tokio Imp. University* (1920), p. 185.
- 15 — MONITEUR DE QUESNEVILLE (1912), p. 28.
- 16 — Mlle C. GRANIER. — *La cyanamide calcique*, p. 194. — Gauthiers-Villars.
- 17 — MONNIER. — *Chem. Zeitung*, 1911, p. 601.
- 18 — DIMLAGE. — *Chem. Zeit.*, 1911, p. 114 et 1045.
- 19 — PEROTTI. — *Gaz. chim. italiana*, t. 35 (II), p. 228-1505.
Chem. Zentralblatt (1905), II (1053).
Ztsch. angew. Chem. 26, **4** (1921).
- 20 — SISLEY. — *Bull. Soc. Chim.* 5, 21, 708 (1899).
- 21 — MARGUERITTE et SOURDEVAL. — C. R. (1866), p. 1.100.
- 22 — KUHLING et BERTOLD. — *Ztsch. angew. Chem.*, t. **2**,
p. 193 (1909).
Berichte, t. **40**, p. 310 (1907).
Berichte, t. **41**, p. 28 (1908).
- 23 — HARA et MIURA. — *Chem. ztrbl.* (1925), III, 1300.
- 24 — FRANCK et CARO. — D.R.P. 467, 479, 24, 10, 26.
- 25 — FRANCK et HEIMANN. — *Ztsch. angew. Chemie*, 44 Jahr,
21, p. 372.
- 26 — KAPPEN. — *Chem. Zeitung* (1911), p. 950.
- 27 — WOEHLER. — *Liebigs Ann.* 89, 376 (1854).
- 28 — ROMMELSBERG. — *Liebigs Ann.* 64, 300 (1847).

- 29 — LOWRY. — *Proc. Cambridge phil. Soc.* 25, 219 (1929).
30 — VARET. — *C. R.* 107, 1070 (1887).
31 — BURGESS et ROSE. — *J. Amer Chem. Soc.* 51, 2127
(1929).
32 — GLADSTONE. — *J. Chem. Soc.* 137, 47 (1930).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

1^{re} PARTIE

TRANSFORMATION DE LA CYANAMIDE CALCIQUE EN CYANURE

<i>Chapitre Premier.</i> — Préparation de la matière première	12
<i>Chapitre II.</i> — Dispositif expérimental et mode opératoire	16
<i>Chapitre III.</i> — Analyse du produit de la réaction.	19
<i>Chapitre IV.</i> — Résultats	26

2^e PARTIE

PRÉPARATION DES CYANAMIDES DES MÉTAUX ALCALINO- TERREUX ET TRANSFORMATION DE CERTAINES D'ENTRE ELLES EN CYANURES.

<i>Chapitre Premier.</i> — Préparation des cyanamides.	39
<i>Chapitre II.</i> — Etude de la formation de cyanures à partir des cyanamides de Baryum, Strontium, Zinc, Cadmium et Magnésium	50
I. — <i>Cyanamide de Baryum</i>	50
A. — Détermination des concentrations optima des constituants de la nacelle	51
B. — Influence de la température	54
C. — Etude sommaire de l'équilibre $\text{CN}^2\text{Ba} +$ $(\text{CN})^2\text{Ba}$	62
II. — <i>Cyanamide de Strontium.</i>	63
III. — <i>Cyanamide de Zinc</i>	66

A. — Action de la chaleur sur le cyanure de Zinc	67
B. — Action de la chaleur sur un mélange de cyanamide zincique, de carbone et de chlorures alcalins	68
IV. — <i>Cyanamide de Cadmium</i>	70
V. — <i>Cyanamide de Magnésium</i>	74
CONCLUSION	81
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	85

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Traitements thermiques des aciers
en relation
avec leurs propriétés physiques**

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Mars 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et Permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY.

